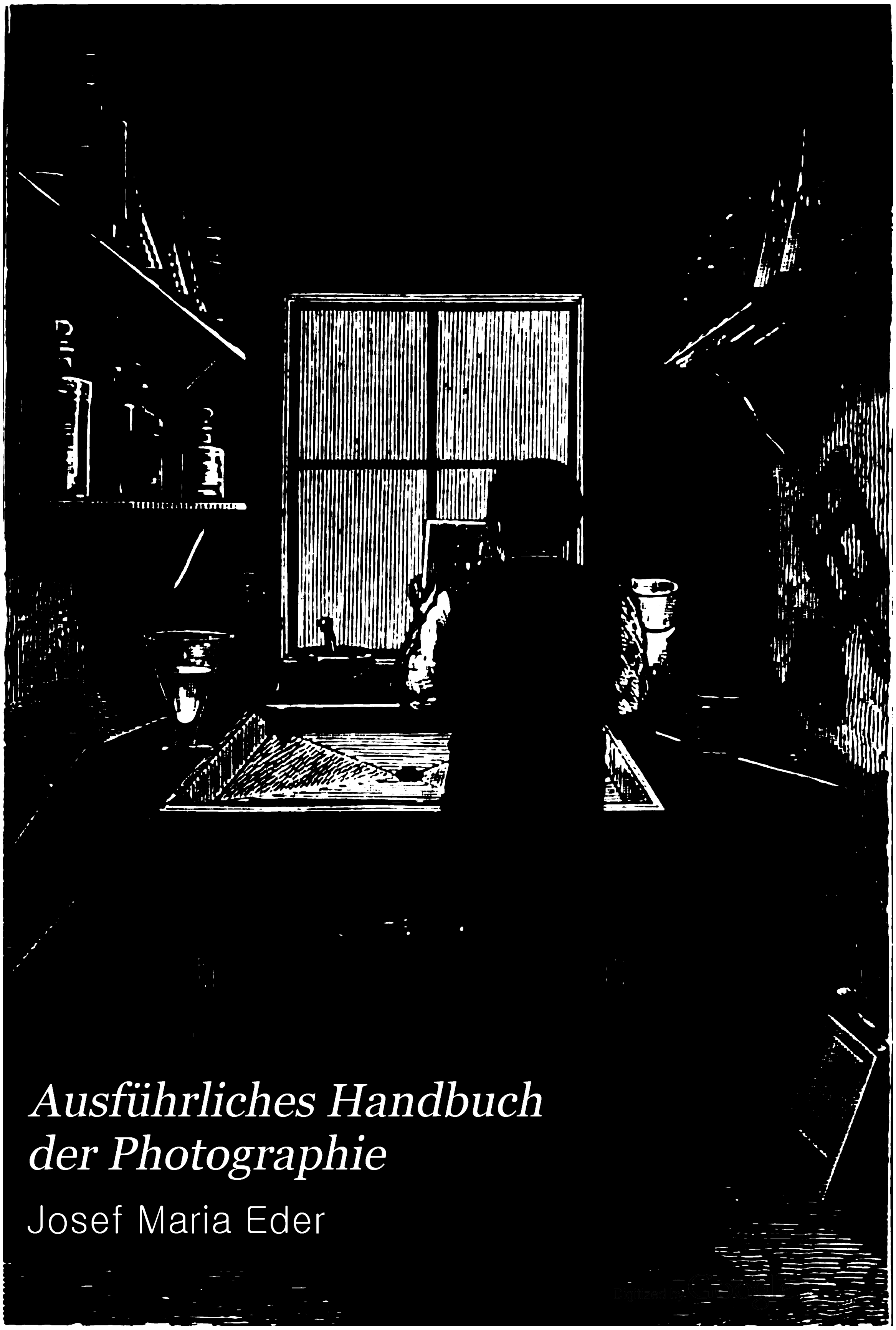


Ausführliches Handbuch der Photographie

Josef Maria Eder


SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**

kaiserlich königlicher Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien, Mitglied der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch deutschen Akademie der Naturforscher, Ehrenmitglied der Association Belge de Photographie, des Vereins zur Förderung der Photographie in Berlin, der Photographischen Vereine in Berlin, in Wien, in Frankfurt a. M., der Photographic Society of Great Britain, des Photographic Club in London, der London and Provincial Photographic Association, der Deutschen Gesellschaft von Freunden der Photographie in Berlin, des Vereins photographischer Mitarbeiter in Wien, des Club der Amateurphotographen in Graz, der Société Photographique du Sud-Ouest in Angoulême, der Society of Amateur Photographers of New-York, dem Dansk Photographisk Forening in Kopenhagen, der Société des sciences photographiques in Paris, Inhaber der Goldenen Medaille der Photographischen Gesellschaft in Wien, der Erzherzogin Maria Theresia-Medaille, der gold. Daguerre-Medaille des Club der Amateur-Photographen in Wien, des ersten Preises bei der Internationalen Photographischen Ausstellung in Wien etc.

Zweiter Theil.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 265 Holzschnitten im Texte.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1898.



Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung in die Negativ-Verfahren und die Daguerreotypie, Talbotypie und Niepçotypie.

Erstes Capitel.

Zweites Capitel.

Drittes Capitel.

Viertes Capitel.

Das nasse Collodionverfahren, die Ferrotypie und verwandte Processe.

Sechzehntes Capitel.

Siebzehntes Capitel.

Achtzehntes Capitel.

Neunzehntes Capitel.

Collodion-Emulsionen, Collodion-Trockenplatten und das orthochromatische Collodionverfahren.

Zwanzigstes Capitel.



Sechsundzwanzigstes Capitel.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Neunundzwanzigstes Capitel.

Einleitung in die Negativ-Verfahren und die Daguerreotypie, Talbotypie und Niepçotypie.

„**Daguerre** hat eigenthümliche Schirme erfunden, auf welchen das optische Bild der Camera obscura einen vollkommenen Abdruck hinterlässt; Schirme, worauf Alles, was im Bilde zu sehen war, bis in die kleinsten Details mit unglaublicher Genauigkeit und Schärfe sich darstellt ..., mit einem Worte, in der Camera obscura **Daguerre's** stellt das Licht selbst die Formen und Verhältnisse der äusseren Gegenstände mit mathematischer Genauigkeit dar ... Seine Bilder können, wenn sie fertig sind, dem vollen Sonnenlichte ausgesetzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden."

D. F. Arago.
(Arago's Erster Bericht über die Daguerreotypie vom 7. Januar 1839 vor der Acadenie der Wissenschaften. Arago's Sämmtliche Werke Bd. 7, S. 376.)

„Legt man ein empfindliches Papier in die Camera obscura ..., so bemerkt man keinen Lichteindruck, nicht einmal eine schwache Spur eines Bildes. Aber das Bild existirt schon in aller seiner Vollkommenheit, jedoch in einem Zustande völliger Unsichtbarkeit. Durch leichte Processe kann man das Bild wie durch Zauberei sichtbar machen. Es ist wohl die merkwürdigste Sache, welche man sehen kann und als ich sie zum ersten Male sah, war ich höchst überrascht .... Man kann das Bild in seinem unsichtbaren Zustande während eines Monates und vielleicht noch länger aufbewahren und am Ende der Zeit mit derselben Leichtigkeit wieder zum Erscheinen bringen.

W. H. F. Talbot.
(Brief Talbot's an Biot für die französische Academie der Wissensch. vom 17. Januar 1841. Comptes rendus. 1841. Bd. 12, S. 226.)

„Was die Ueberlegenheit der Negative auf Glas über jene auf Papier anbelangt, so ist dieselbe, wie ich glaube, in jeder Beziehung unzweifelhaft."

Niepce de Saint-Victor.
(Comptes rendus. 1848. Bd. 26, S. 639.)

ERSTES CAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER LATENTE LICHTBILDER MIT ENTWICKELUNG UND DIE RICHTIGE WIEDERGABE DER SCHATTEN-GRADATION.

Wirkt das Bild eines weiss und schwarzen Gegenstandes in der Camera obscura auf eine empfindliche Silberverbindung, so schwärzen die von den weissen Stellen ausgehenden Strahlen nach langer Einwirkung dieselbe; die den schwarzen Stellen entsprechenden Partien bleiben weiss. Weiss und Schwarz erscheint demnach im photographischen Bilde umgekehrt; das photographische Bild heisst dann ein „negatives Bild", „ein Negativ", „negative Matrize" oder „Matrize" schlechtweg, welcher letztere Ausdruck ursprünglich von Gutenberg und Fust um das Jahr 1540 für Buchdruck-Clichés oder -Holztafeln gebraucht wurde [1]).

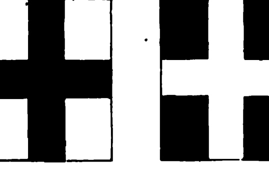


Fig. 1. Positiv. Fig. 2. Negativ.

Fig. 1 zeigt das Bild eines schwarzen Kreuzes auf weissem Grunde; Fig. 2 das entsprechende Negativ.

Bei fast allen photographischen Processen, bei welchen „Entwickler" benutzt werden, entstehen negative Bilder; werden sie auf Glas oder Papier etc. in der Camera hergestellt, so können die Negative auf empfindliche Papiere copirt werden, wobei dann ein Positiv entsteht. Manche Processe, z. B. die Daguerreotypie, Ferrotypie geben directe Positive in der Camera.

In beiden Fällen sollen nicht nur Schwarz und Weiss, sondern alle Halbschatten wiedergegeben werden.

In Fig. 3 ist ein Bild gegeben; Fig. 4 zeigt das dazugehörige Negativ. Licht und Schatten soll bei letzterem so vertheilt sein, dass ein davon genommenes Positiv dem Original möglichst nahe kommt.

Lange bevor die Silbersalze sichtbar verändert („geschwärzt") sind, ist eine Zersetzung derselben durch das Licht eingetreten, welche durch manche Agentien sichtbar gemacht werden kann.

Diese Eigenschaft zeigen nicht nur viele Silbersalze, sondern auch einige Kupfer-, Quecksilbersalze etc. (s. Bd. I, Erste Abth., S. 161 und 172).

---

1) Kiesewetter, Geschichte der Buchdruckerkunst. 1840. S. 23.

Sie verändern sich nach kurzer Lichtwirkung derart, dass sie bei Behandlung mit gewissen Substanzen; sog. „Entwicklern“ oder „Hervorrufern“, allmählich ein deutlich hervortretendes Bild des Lichtdruckes geben. Diesen Vorgang nennt man das Entwickeln oder Hervorrufen des Bildes.



Fig 3. Positives Bild.

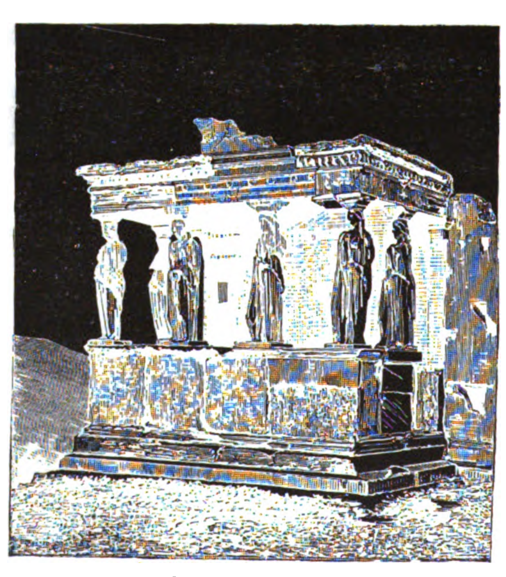


Fig. 4. Negatives Bild.

Das durch die ursprüngliche Lichtwirkung erhaltene Lichtbild kann sehr schwach und wenig sichtbar oder nach sehr kurzer Einwirkung des Lichtes sogar gänzlich unsichtbar sein. In letzterem Falle spricht man von einem „unsichtbaren oder latenten Lichtbild“. Erst durch „Entwickler“ oder „Hervorrufer“ wird es sichtbar.

Durch die Entdeckung der Entwicklungsfähigkeit des nach kurzer Exposition erhaltenen unsichtbaren Lichtbildes durch Daguerre (s. Geschichtliches in Bd. I., S. 140) erlangte die Photographie die grosse practische Bedeutung, welche ihr heute zukommt.

Die Eigenschaft gewisser belichteter Silbersalze in „Entwicklern“ eine Färbung (Schwärzung) zu erleiden nennt Vogel (seit 1863) die „photographische Veränderung“, „photographische Färbung“ resp. „photographische Empfindlichkeit“[1]). Die durch Licht allein bewirkte Färbung nennt er „photochemische“.

1) Vergl. Vogel, Phot. Archiv. 1863. S. 267; aus Poggend. Annal. Vogel's Lehrbuch d Phot. 1878. S 70.

Diese photographische Färbung steht nun merkwürdigerweise in keiner Beziehung zur photochemischen. Chlorsilber färbt sich photochemisch am dunkelsten, Jodsilber am hellsten. Im Entwickler, d. h. in der mit Eisenvitriol gemischten Silberlösung ist es umgekehrt; hier färbt sich Jodsilber am intensivsten, Chlorsilber am schwächsten.

Wie bereits im I. Bande (Erste Abth., S. 296) dieses Werkes erwähnt wurde, nennt man die Wiedergabe der Abtönungen zwischen Licht und Schatten: die „Gradation". Wird das Verhältniss der Beleuchtung harmonisch wiedergegeben, so sagt man: die „Gradation" ist eine gute.

Aber selbst wenn photographische Negative eine erfahrungsgemäss gute Gradation aufweisen und im künstlerischen Sinne die Vertheilung zwischen Licht und Schatten des Originals entsprechend wiedergegeben ist, so steht die Intensität des einwirkenden Lichtes in keinem geraden Verhältnisse mit der Undurchsichtigkeit des entwickelten photographischen Bildes.

Diese Umstände sind bereits im I. Bande (Erste Abth., S. 296) erwähnt.

Neuere Untersuchungen von Abney[1]), Elder[2]), Hurter und Driffield[3]) und Michalke[4]) stellten dies genauer fest.

Der Zusammenhang zwischen Expositionsdauer und Intensität des einwirkenden Lichtes einerseits mit der Dichtigkeit des photographisch entwickelten Lichtbildes lässt sich in mathematische Beziehungen bringen.

Für die Praxis kann man annehmen, dass innerhalb der Grenzen der üblichen Belichtung, das Product aus Lichtintensität (J) und der Wirkungsdauer (T) bei denselben Platten dieselbe photographische Wirkung zeigt, oder dass der photographische Effect der Exposition (E) $= J \times T$ ist (sog. „photographische Reciprocitäts-Regel"). Bei schwachem Lichte tritt jedoch eine Abweichung ein, indem hierbei eine verhältnissmässig grössere Expositionszeit erforderlich ist[5]), weshalb diese Regel für den photographischen Negativprocess bei grösseren Schwankungen der Lichtintensität nur approximativ gilt und auf keine exakte Gültigkeit Anspruch machen kann (über die Gültigkeit der Regel für directe photochemische Schwärzung s. Bd. I, Abth. I, S. 385).

---

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1894. S. 23.

2) a. a. O. S. 36.

3) a. a. O. S. 157.

4) Photogr. Mitth. 1890. S. 262.

5) Diese Abweichungen wurden zuerst von Michalke durch Sensitometer-Versuche genauer festgestellt (Phot. Mitth. 1890. S. 262; 1894. Bd. 31, S. 53). Z. B. muss man bei 4 mal schwächerem Lichte (Lampenlicht) nicht 4 mal, sondern 4,8 mal länger exponiren, um bei Bromsilberplatten mit Entwickelung dieselbe Schwärzung hervorzubringen; bei 16 mal schwächerem Lichte nicht 16 mal, sondern 20 mal länger und bei 25 mal schwächerem Lichte nicht 25 mal, sondern 32 mal. Jedoch machen sich nicht bei allen Plattensorten diese Abweichungen in demselben Grade bemerkbar, sondern mitunter sind sie wesentlich geringer.

Die Grenze, innerhalb welcher diese Regel gilt, wurde von Dr. Miethe[1]) genauer festgestellt. Setzen wir die Lichtmenge, welche einen eben sichtbaren Anfangseindruck auf eine Platte macht[2]) = 1, so schwärzen sich die photographischen Trockenplatten (mit Entwickelung) bei steigender Exposition zu einem Maximum; dieses Maximum liegt etwa bei Lichtwirkung = 1000; darüber hinaus nimmt die Intensität bei weiterer Belichtung wieder ab[3]). Dr. Miethe zeigte ferner, dass bei sehr schwachem Lichte, welches sich der Intensität 1 nähert, die Reciprocitätsregel nicht mehr richtig ist, indem sich keine Abstufungen in der Transparenz mehr ergaben. Wenn aber die angewendete Lichtmenge 4 oder $4^1/_2$ mal so gross war, als nöthig ist, um eben eine sichtbare Anfangswirkung zu erzielen, so erwiesen sich die photographischen Wirkungen von Lichtstärke und Zeit als gleich und diese Regel gilt bis zur 1000fachen Lichtmenge. — Nach den Untersuchungen Michalke's (s. o.), sowie Abney's (s. S. 26) ist die Grenze der Licht-Intensitäten, innerhalb welcher Abweichungen von der Reciprocitäts-Regel eintreten, eine engere, als Miethe annimmt. (Ueber andere Abweichungen von dieser Regel s. S. 25.)

Ueber die Wirkung der Exposition auf die Transparenz (resp. Dichte) der photographischen Bilder (Entwickelungsbilder auf Bromsilbergelatine) liegen mehrere Formeln vor[4]), aus welchen hervorgeht, dass die letztere eine Function des Logarithmus der Exposition ist. (Eine Ausnahme machen die Perioden der sehr kurzen Belichtung, s. Bd. I, Erste Abth., S. 308.)

Der Zeit nach war die erste dieser Formeln die von Capitän Abney in der Versammlung des „Camera-Club" im März 1889 vorgeschlagene, welche unter dem Namen „Fehlergesetz"-Formel bekannt geworden ist[5]). Nach derselben ist, wenn T die nach dem Entwickeln bemerkbare Transparenz für irgend einen Punkt der Platte bezeichnet, welchem eine Exposition J zu Theil geworden ist, $T = A e^{-k (\log J)^2}$,
wo A und k constante Grössen sind, welche von der Natur der Platte und der Methode und Zeitdauer der Entwickelung abhängig sind. Diese Formel liefert, wenn man ihre Resultate auf quadratisch liniirtes Papier einträgt, eine Curve, welche derjenigen überraschend sich anschliesst, welche man bekommt, wenn die Transparenzen einer Platte, gemessen nach den Logarithmen der Exposition, eingetragen werden. Die zweite Formel ist diejenige, welche Hurter und Driffield in ihrer Arbeit der „Society of Chemical Industry" im Mai 1890 vorgelegt haben.

1) Miethe, Zur Aktinometrie astronomischer Fixsternbahnen, Inaugural-Dissertation. Göttingen. 1889.

2) Vergl. Bd. I, Erste Hälfte, S. 292.

3) Abney stellte (1893 und 1894) eine Reihe derartiger Versuche an und kam zu dem Ergebnisse, dass jede Plattensorte bei einer gewissen (von der Qualität, resp. Empfindlichkeit der Platte abhängigen) Lichtwirkung die höchste Dichte beim Entwickeln zeigt.

4) Wir folgen hier der Abhandlung von Elder (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 23).

5) Phot. News. 1889. S. 218.

Die ersterwähnte Formel wurde veröffentlicht als eine Ableitung von Versuchen, die Transparenz von Platten zu messen, die einem Licht von bestimmter Intensität ausgesetzt und dann entwickelt worden waren; sie ist deshalb auch bloss als eine erste Annäherungsformel an das Gesetz, welches die Wirkung des Lichtes auf eine Platte reagirt, zu betrachten.

Die zweite Formel ist dagegen mittels mathematischer Analyse unter gewissen Annahmen, die ihre Entdecker über den wirklich auf eine Platte zur Wirkung gelangenden Theil des Lichtes machten, abgeleitet. Sie wurde in einer Form gegeben, die sie zur Anwendung fast ganz unbrauchbar machte, so dass zum Zweck der Berechnung die Urheber der Formel sich veranlasst sahen, noch eine andere, zugegebener Massen als Annäherungsformel zu betrachtende Formel

$$T = A e^{-k \log J}$$

aufzustellen, in welcher T und J dieselbe Bedeutung, wie oben angegeben, haben, A und k dagegen Constanten sind. Diese Gleichung hat jedoch nur Gültigkeit, wenn J weder sehr klein noch sehr gross ist.

Eine andere Form der Hurter- und Driffield'schen Annäherungsformel, welche bequem zu verwenden ist, empfiehlt Abney[1]) zur Berechnung der Dichte der photographischen Platten, nämlich:

$$D = y \log \frac{Jt}{i},$$

wobei D die Dichtigkeit, J die Intensität, t die Expositionsdauer, i das Beharrungsvermögen (s. unten) der Platte, während y eine Constante ist.

Tabelle I.

Expositionszeit	Hurter und Driffield				Abney	
	Beobachtete Dichtigkeit	Berechnete Dichtigkeit	Gemessene Transparenz	Berechnete Transparenz	Berechnete Transparenz	Berechnete Dichtigkeit
1	0,060	0,092	85,2	80,2	87	0,060
2	0,160	0,172	69,2	67,2	69,2	0,161
4	0,340	0,302	45,8	49,8	49,3	0,302
8	0,500	0,482	31,6	32,6	31,5	0,501
16	0,715	0,735	19,3	18	18,1	0,742
32	0,940	1,050	11,5	8,9	9,3	1,032
64	1,345	1,405	4,51	3,94	4,51	1,345
128	1,875	1,800	1,33	1,58	1,77	1,752
256	2,290	2,165	0.51	0,68	0,65	2,173
512	2,535	2,518	0,29	0,30	0,22	2,657
1024	2,985	2,860	0,10	0,14	0,07	3,154
2048	3,115	3,138	—	—	—	—
4096	3,280	3,328	—	—	—	—
8192	3,405	3,405	—	—	—	—

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 39.

Abney zeigt, dass sowohl seine, als die Hurter-Driffield'sche Annäherungsformel mit der Praxis eine gute Uebereinstimmung aufweisen und führt unter Anderem die Tabellen I und II (für Bromsilbergelatine) an.

Tabelle II.

Exposition	Platte I.		Platte II.	
	Gemessene Transparenz	Berechnete Transparenz	Gemessene Transparenz	Berechnete Transparenz
Unexponirte Schicht	100	100	100	100
2″	90	89,7	98	97,5
4″	72	72,8	92,5	91,8
8″	51	51,5	84,5	84,4
16″	31	31,7	74,5	75,2
32″	17,5	18,2	64	64,6
64″	9	8,7	53	54,9
128″	5,5	3,7	45	44,7

Für nasse Collodionplatten und Chlorsilbergelatineplatten mit Entwickelung gibt Abney folgendes Beispiel des Zusammenhanges zwischen Belichtungszeit und Transparenz:

Tabelle III.

Exposition	nasse Collodionplatte		Chlorsilbergelatine-Diapositivplatte	
	Gemessene Transparenz	Berechnete Transparenz	Gemessene Transparenz	Berechnete Transparenz
Unexponirte Schicht	100	100	100	100
32	—	—	92	91,5
64	93,5	94,2	70	70
128	75,2	75,2	45,7	44,8
256	49,3	50,4	24	24,0
512	26,0	26,4	9,6	9,8
1024	12,4	12,0	—	—
—	—	$y = 0,04$	—	$y = 0,0387$

Die Gradation einer Platte lässt sich am besten durch eine Curve ausdrücken, welche Hurter und Driffield[1]) die „charakteristische Curve“ der Platte nennen.

Wir wollen in Folgendem die Methode erläutern, mittels deren man (nach Hurter's und Driffield's Vorgange) diese Curven erhält. Das

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 159.

Diagramm, Fig. 5, zeigt die charakteristischen Curven von zwei Plattensorten, welche wir mit A und B bezeichnen wollen.

Die Belichtungsintensität ist durch Secunden-Meter-Kerzen (SMK) ausgedrückt[1]), das Beharrungsvermögen wird durch die Wirkung von SMK, welche zum ersten photographischen Eindruck nothwendig sind, angegeben (vergl. S. 26). Construirt man diese Curven, nachdem man die Transparenz des Silberniederschlages für die jeweiligen Expositionen gemessen und eingetragen hat, so tritt sofort ein charakteristischer Unterschied zwischen diesen beiden Platten zu Tage. Während die der Platte A zugehörige Curve von der Exposition 0,625 SMK bis zu 80 SMK, nahezu in gerader Richtung fortlaufend aufsteigt, liefert die Platte B eine Curve,

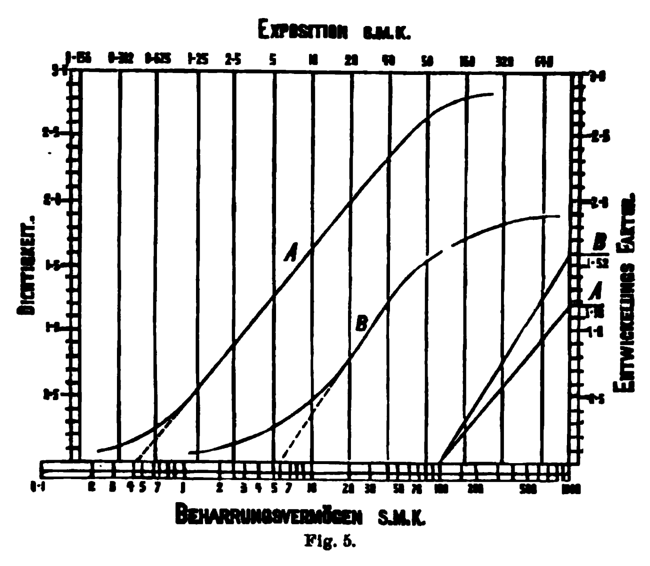


Fig. 5.

in der sich kaum irgend ein gerades Stück findet. Hurter und Driffield haben gezeigt, dass, wenn eine Platte die Contraste eines Gegenstandes naturgetreu wiedergeben soll, sie das nur zu leisten vermag, wenn ihre charakteristische Curve ein vollkommen gerades Stück aufweist; je länger dieses gerade Stück ist, desto grösser ist der Spielraum der Exposition für die Platte. Die Platte A würde einen Gegenstand mit Contrasten von 1:20 mit einem hohen Grad der Naturtreue wiedergeben, mögen auch die Expositionen von 0,625:4 oder von 1:6 wechseln. Wenn man auf mehrere Platten mehrere Expositionen, die von 1:6 aufsteigen, anwendete, so würde man Negative von sehr verschiedenem Aussehen bekommen, die jedoch identische Copien liefern würden, wenn

1) d. i. die Wirkung einer Normalkerze in einem Abstande von 1 Meter während 1 Secunde.

man sie entsprechend entwickeln würde. Trotzdem wird der Berufsphotograph stets nur eines dieser Negative als das auf alle Fälle für ihn beste aussondern und alle anderen beiseite legen; denn nach Hurter's und Driffield's Ausführungen gibt es nur eine einzige Expositionszeit, welche eine naturgetreue Abbildung des Gegenstandes mit Minimal-Dichtigkeit liefert.

Platte *R* unseres Beispieles wird niemals eine richtige Copie irgend eines Gegenstandes liefern. Solche Platten würden keinen Absatz und keine Verwendung finden, wenn das menschliche Auge einigermassen imstande wäre, photographische Unrichtigkeiten der Copien zu entdecken. Diesem Mangel des Auges ist es zuzuschreiben, wenn solche Platten überhaupt benutzt werden. Aber die unzureichende Qualität der Platte welche durch die charakteristische Curve mit Sicherheit ausgedrückt wird, tritt auch in der Praxis durch den geringen Spielraum in der Belichtungszeit (s. d.) zu Tage.

I. Ueber den Spielraum in der Belichtungszeit. — Absolute Sensitometrie von photographischen Platten.

Der Spielraum in der Belichtungszeit hängt, wie Hurter und Driffield eingehend nachgewiesen haben, von folgenden Punkten ab:

1. von der Qualität der Platten;

2. von dem Umfange der Licht- und Schatten-Contraste des Gegenstandes;

3. von dem Grade der Naturtreue, mit dem die Contraste auf der positiven Copie wiedergegeben werden sollen.

Dazu soll noch (obschon Hurter und Driffield darauf wenig Werth legen) die Entwickelungs-Methode besonders erwähnt werden.

Zunächst kommt noch die Frage des Umfanges der Licht-Intensitäten, welche richtig wiedergegeben werden sollen, in Betracht.

Mit Bezug hierauf muss zunächst erörtert werden, welche Unterschiede in den Licht-Intensitäten in der photographischen Praxis für gewöhnlich vorhanden sind.

Diesen Gegenstand haben Hurter und Driffield[1]) eingehend behandelt, indem sie sich folgender Methode bedienten:

Es wird eine photographische Platte in zwei Theile zerschnitten. Mit dem einen Stück wird eine Reihe von Expositionen gegen die Normalkerzen ausgeführt zur Bestimmung der charakteristischen Curven (s. vorhin), das andere Stück wird in der Camera dem Gegenstande exponirt, dessen Licht-Contraste bestimmt werden sollen. Wir wählen eine Exposition, die ein correctes Negativ liefert, jedoch ist es nicht

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 157.

gerade nöthig, dass dieselbe ganz genau getroffen wird. Beide Stücke der Platte werden dann zusammen gleich lange mittels derselben Entwickelungsflüssigkeit entwickelt; darauf misst man die stärkste und die schwächste Dichtigkeit des Negativs sowie andere, die von Interesse sind; dasselbe geschieht mit den durch die Normalkerzen erzeugten Intensitäten. Es ist klar, dass diese producirte Platte, welche durch die Exposition vor der Kerze erzielt ist, als Massstab zur Bestimmung der in der Camera wirklich wirksamen Licht-Intensitäten dient, durch welche die Dichtigkeiten des Negativs hervorgerufen wurden. Zu solchen Untersuchungen thut man natürlich gut, Gegenstände auszuwählen, welche hinreichend grosse Flächen mit gleichmässiger Dichtigkeit im Negative zeigen. Als sehr brauchbares Object, das die ganze Reihe von Intensitäten umfasst, die eine Papiercopie naturgetreu wiederzugeben imstande

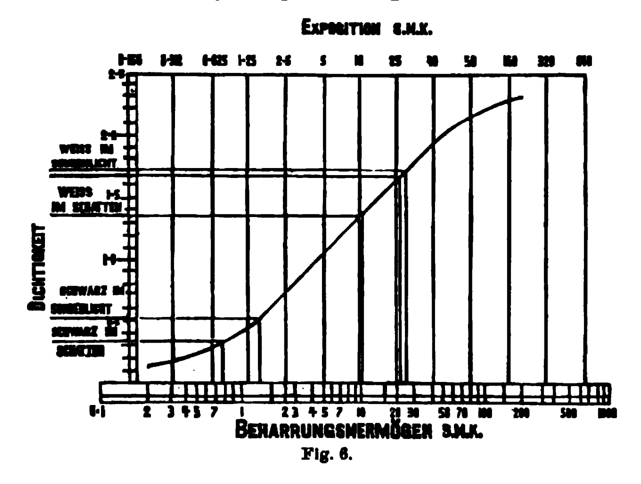


Fig. 6.

ist, kann eine gewöhnliche spanische Wand dienen, an der auf jeder der zwei zusammenstossenden Theile ein Stück weisses Cartonpapier und ein Stück nicht glänzendes schwarzes Papier befestigt ist. Der Schirm wird so gestellt, dass ein Theil der spanischen Wand durch directes Sonnenlicht, der andere durch das diffuse Himmelslicht beleuchtet wird, und zwar derart, dass der Himmel selbst mit auf das Bild kommt. Dann erhält man auf dem Negativ folgende fünf Dichtigkeiten:

Himmel;
Weiss, vom Sonnenlicht beleuchtet;
Weiss, von diffusem Licht beleuchtet;
Schwarz, vom Sonnenlicht beleuchtet;
Schwarz, von diffussem Licht beleuchtet.

Wir lassen hier die Einzelheiten einer solchen Untersuchung folgen; Diagramm Fig. 6 stellt dabei graphisch die Methode der Bestimmung

des Aequivalents der Licht-Intensitäten in Secunden-Meter-Kerzen dar. Eine Platte wurde in vier Stücke zerschnitten; drei davon wurden in der Camera vor einem Gegenstande, wie er eben beschrieben worden, das vierte Stück dagegen vor der Normalkerze exponirt, wobei die Expositionen zwischen 0,312 und 160 Secunden-Meter-Kerzen wechselten. Die drei in der Camera verwendeten Expositionen waren 0,8 bezw. 4 und 24 Secunden, und sämmtliche vier Platten wurden in einer und derselben Schale gleich lange entwickelt. Die Dichtigkeiten der Negative und der graduirten Platte ergaben sich, wie folgt:

Dichtigkeiten der Negative.

Exposition	0,8"	4"	24"
Himmel	0,940	1,695	2,280
Weiss im Sonnenlicht	0,940	1,735	2,280
Weiss im Schatten	0,620	1,360	2,080
Schwarz im Sonnenlicht	0,120	0,530	1,290
Schwarz im Schatten	0,060	0,320	1,025

Dichtigkeiten der graduirten Platte:

Exposition	Dichtigkeit	Exposition	Dichtigkeit
0,312	0,150	10	1,360
0,625	0,275	20	1,665
1,25	0,440	40	1,935
2,5	0,700	80	2,160
5	1,040	160	2,295

Auf Grund der durch diese zehn Expositionen erhaltenen Dichtigkeiten wurde eine Curve construirt, wobei die Logarithmen der Expositionen als Abscissen, die Dichtigkeiten als Ordinaten eingetragen wurden. Darauf wurden Parallelen, welche den Dichtigkeiten der drei Negative entsprachen, gezogen und von den Stellen, wo dieselben die charakteristische Curve treffen, Senkrechte auf die Abscissenachse gefällt. Diese Lothe geben sofort die äquivalenten Expositionen in *SMK* an, welche die entsprechenden Dichtigkeiten hervorgerufen haben. In dem Diagramm sind so die Dichtigkeiten des Negativs eingetragen, das vier Secunden hindurch exponirt worden war, und es ergaben sich dann die entsprechenden äquivalenten Expositionen wie folgt:

Negativ 4" Exposition:
- Himmel 20,80,
- Weiss im Sonnenlicht . . . 22,50,
- Weiss im Schatten 10,20,
- Schwarz im Sonnenlicht . . 1,62,
- Schwarz im Schatten . . . 0,77.

Es geht daraus hervor, dass die Licht-Intensitäten vom matten Schwarz im Schatten bis zum Himmel oder bis zu dem vom Sonnenlicht beleuchteten Weiss sich von 0,77 : 22,5 oder von 1 : 29 erstrecken. Aehnliche Resultate ergaben sich für die beiden anderen Negative, und die folgende Tabelle weist ihre Aequivalente nach, wobei das stärkste Licht mit 30 angesetzt ist.

Relative Intensitäten des Lichtes, welches ausgeht von:	Die Negative zeigen dieselben wie folgt bei einer Exposition von:			Mittlerer Werth
	0,8″	4″	24″	
Himmel	30	27,7	29	28,9
Weiss im Sonnenlicht . . .	30	30	30	30
Weiss im Schatten	15	13,6	13,0	13,8
Schwarz im Sonnenlicht . .	1,83	2,1	1,78	1,90
Schwarz im Schatten . . .	1,16	1,02	1,01	1,06

Dieser Versuch zeigt, dass ein durch directes Sonnenlicht beleuchteter Gegenstand ungefähr zweimal so hell als derselbe Gegenstand im Schatten ist, und dass die ganze Erstreckung von einem matten schwarzen Gegenstand, der sich im Schatten befindet, bis zu einem hell beleuchteten Himmel etwa 1:30 beträgt[1]). Ausserdem sieht man, dass, obgleich die Expositionen in der Camera von 1 bis 30 gehen, doch dasselbe Verhältniss der Licht-Intensitäten sowohl bei der kürzesten, als bei der längsten Exposition hervortritt.

Nach der Ansicht von Hurter und Driffield (a. a. O.) kommt es in der photographischen Praxis in erster Linie auf die richtige Belichtungszeit an. Man muss die Expositionszeit so wählen, dass die erzeugten Dichtigkeiten im Negativ in den geraden Theil der charakteristischen Curve fallen; in diesem Falle werden auch die Dichtigkeits-Differenzen für denselben Gegenstand unabhängig von der Expositionszeit und beiläufig dieselben sein. Da die charakteristische Curve bei verschiedenen Plattensorten eine verschiedene ist, so ist der Spielraum der Exposition in analoger Weise schwankend.

Hurter und Driffield definiren den Spielraum der Belichtungszeit in nachfolgender Weise:

Nehmen wir einmal an, das gerade Stück der Curve umfasst die Expositionen von 1 bis E; liegen ausserdem die Licht-Intensitäten,

1) Aehnliche Zahlen ermittelte Abney, welcher die Helligkeit des Lichtbildes in der Camera durch Vergleiche mit einer Normal-Amylacetat-Lampe bestimmte; er fand, dass der Himmel bei einer Landschaft 90 mal heller ist, als die tiefsten Schatten (Journal of the Camera-Club, No. 93, 1894).

welche photographirt werden sollen, zwischen den Grenzen 1 und J, so reicht der Spielraum der Exposition von 1 bis $\frac{E}{J}$, und es wird innerhalb dieser Grenzen jede Exposition Negative liefern, welche, wenn sie in demselben Entwickler gleich lange entwickelt werden, Negative ergeben, durch welche man identische Copien erhält. Gesetzt den Fall, es erstrecke sich das gerade Stück ihrer charakteristischen Curve etwa von der Exposition 1 *SMK* bis zu der Exposition 80 *SMK*, d. h. von 1 bis 80. Nimmt man an, dass ein Gegenstand mit dieser Platte photographirt wird, der aber von diffusem Lichte beleuchtet wird und dessen Licht-Intensitäten von mattem Schwarz bis zum Weiss oder noch stärker, etwa von 1:20 wechseln, so wird die Platte bei Expositionen von 1 bis 4 Negative liefern, welche hinsichtlich ihrer Copirfähigkeit nahezu identisch sind, obgleich sie sämmtlich gemeinsam entwickelt wurden. Kommt es auf eine kleine Abweichung von der Naturtreue nicht an, so dass man den zwischen den Expositionen 0,312 und 160 *SMK* liegenden Theil der charakteristischen Curve noch als hinreichend genau ansieht, die Expositionsgrenzen also 1 und 512 sind, so hat man für denselben Gegenstand einen Spielraum der Exposition von $\frac{512}{20} = 25$, und es wird sich in den Negativen nur ein sehr geringer Unterschied zeigen, besonders dann, wenn für die kürzeren Expositionen die Entwickelungszeit verlängert wird. Für eine Sonnenlicht-Landschaft würde der Spielraum der Exposition $\frac{512}{30} = 17$ sein.

Die weiteren Einzelheiten von Hurter und Driffield's Untersuchungsmethode sind von solcher Wichtigkeit, dass wir sie im Nachfolgenden ausführlich wiedergeben:

Der von Hurter und Driffield beschriebene Versuch wurde mit einer Platte ausgeführt, in deren charakteristischer Curve das gerade Stück nur die Exposition von ungefähr 15 bis 50 *SMK* umfasste. Für eine gewöhnliche Sonnenlicht-Landschaft ist deshalb in diesem Falle der Spielraum der Exposition ein kurzer, nämlich $\frac{50}{15 \times 30} = 1,1$; wenn man daher auf einer solchen Platte ein genaues Negativ erhalten will, so muss der Spielraum der Exposition innerhalb 10 Proc. des Werthes der letzteren liegen. Das Negativ, welches 4 Secunden lang exponirt war, weist von allen dreien die grösste Naturtreue auf; dasjenige, welches nur während $^1/_5$ dieser Zeit exponirt wurde, gibt die starken Lichter genau wieder, jedoch nicht so die Schatten; das dritte endlich, welches sechsmal so lange als das erste exponirt wurde, gibt die der Abstufungen bis zum Weiss in diffusem Lichte genau wieder, jedoch die stärkeren Lichter nicht mehr genau. Die folgende Tabelle gibt die Licht-Intensitäten für die verschiedenen Theile der Negative an, welche sämmtlich dieselben sein müssten, wenn das Negativ identische Copien liefern soll.

Exposition	0,8″	4″	24″
Dichtigkeit der hellsten Stelle	0,60	0,320	1,025
Dichtigkeits-Unterschied: Schwarz im Schatten und Schwarz im Sonnenlicht	0,060	0,210	0,265
Dichtigkeits-Unterschied: Schwarz im Sonnenlicht und Weiss im Schatten	0,500	0,830	0,790
Dichtigkeits-Unterschied: Weiss im Schatten und Weiss im Sonnenlicht	0,320	0,375	0,200
Gesammt-Erstreckung im Negativ: Schwarz im Schatten und Weiss im Sonnenlicht	0,880	1,415	1,255

Man sieht, dass das Negativ, welches eine Exposition von 4 Secunden, also die correcte Exposition erhielt, für alle Theile des Gegenstandes mit Ausnahme der stärksten Lichter practisch dieselben Dichtigkeits-Unterschiede lieferte, wie dasjenige, welches 24 Secunden exponirt wurde. Auf Copien von diesen beiden Negativen würden alle Abstufungen zwischen Schwarz im Schatten und Weiss im Schatten genau dieselben sein, obgleich die Exposition für das eine Negativ sechsmal so gross als für das andere gewesen ist. Das Negativ, welches nur den fünften Theil der correcten Exposition erhielt, gab nur die starken Lichter in derselben Genauigkeit wieder; wenn jedoch das Negativ länger als die beiden anderen entwickelt worden wäre, so hätte dasselbe sich noch wesentlich besser gestalten können; bei gleichbleibenden Dichtigkeits-Verhältnissen würden die Dichtigkeits-Unterschiede sich geändert haben und ohne Schwierigkeiten sich so haben gestalten lassen, wie die folgende Tabelle angibt:

Exposition	0,8″	4″	24″
Dichtigkeit der hellsten Stelle	0,100	0,320	1,025
Dichtigkeits-Unterschied: Schwarz im Schatten und Schwarz im Sonnenlicht	0,100	0,210	0,265
Dichtigkeits-Unterschied: Schwarz im Sonnenlicht und Weiss im Schatten	0,830	0,830	0,790
Dichtigkeits-Unterschied: Weiss im Schatten und Weiss im Sonnenlicht	0,530	0,375	0,200
Gesammt-Erstreckung im Negativ: Schwarz im Schatten und Weiss im Sonnenlicht	1,460	1,415	1,255

In diesem Falle würden die gewonnenen Copien sich wenig von einander unterschieden haben, während alle Haupt-Abstufungen zwischen Schwarz im Schatten und Weiss im Schatten durch die folgenden Unterschiede wiedergegeben sein würden, welche einander so nahe kommen, dass das Auge den Unterschied nicht herausfinden kann.

0,8″	4″	24″
0,930	1,040	1,055

Nur in den stärksten Lichtern jenseits des Weiss im Schatten würde der Unterschied überhaupt merkbar sein.

Materiell jedoch unterscheiden die drei Negative sich sehr, nämlich hinsichtlich der Zeit, welche nöthig ist, um durch sie Copien von gleicher Tiefe in den Schatten

zu erhalten. Das letzte der Reihe (24″ Exposition) gebraucht sechsmal, das zweite (correcte Exposition) nahezu $^5/_3$ mal so viel Zeit dazu, als das erste, um dieselbe Tiefe der Copie zu erzielen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich aufs deutlichste, dass der Spielraum der Exposition weniger von Modificationen des Entwicklers, als von der Platte selbst und der verhältnissmässig geringen Erstreckung der Intensitäten abhängt, mit denen man es gewöhnlich zu thun hat; ausserdem wirkt noch der Umstand mit, dass das Auge unfähig ist, die mehr oder weniger naturgetreue Wiedergabe der verschiedenen Abstufungen richtig zu beurtheilen.

Wie Hurter und Driffield auseinandersetzten, ist unter den vielen Negativen, welche man durch Aenderungen in Bezug auf die Exposition erhalten kann, nur ein einziges vorhanden, welches die naturgetreue Wiedergabe des Tones mit der Minimal-Dichtigkeit vereinigt, und dieses allein sucht sich der practische Photograph zu sichern. Zur genauen und sicheren Gewinnung dieses besonderen Negativs ist es nothwendig, die Empfndlichkeit der Platte mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen; in Folgendem wird deshalb eine kurze practische Darstellung der von Hurter und Driffield zu diesem Zwecke angewendeten Methode gegeben, welche zur absoluten Sensitometrie von Platten benützt (Andere Methoden zur Bestimmung der Empfindlichkeit von photographischen Platten wurden bereits im I. Bande dieses Werkes, Erste Abth., S. 427 beschrieben.)

Bei der ersten Untersuchung in dieser Richtung gingen die Genannten in der Weise vor, dass sie Theile derselben Platte nach einander dem Lichte einer Normalkerze exponirten, wobei sie jede folgende Exposition doppelt so gross als die vorhergehende machten; sie verfuhren ebenso, als sie ihre ersten Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit von Platten vornahmen. Die Fehler, welche, wie sie fanden, der Kerze anhafteten, so lange sie noch in ihrer Benutzung nicht die Uebung hatten, welche sie sich seitdem darin angeeignet haben, zeigten jedoch, dass hinsichtlich der Sicherung eines constanten Beleuchtungs-Verhältnisses zwischen den verschiedenen Expositionen noch Vieles zu wünschen übrig blieb, und deshalb schlugen sie folgenden Weg ein, der auch zu befriedigenden Ergebnissen führte. Mittels dieser Methode werden sämmtliche Expositionen gleichzeitig ausgeführt, so dass irgend welche Schwankungen des Kerzenlichtes alle Expositionen proportional beeinflussen; auf diese Weise ist die Bestimmung natürlich genauer und weniger dem Fehler unterworfen, als wenn während der einen oder mehrerer der einzelnen Expositionen Schwankungen des Lichtes eintreten.

Zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Platten unter Benutzung der Normalkerze schlugen Hurter und Driffield nun folgenden Weg ein. Natürlich liegt es auf der Hand, dass diese Untersuchungen

in einem zugfreien Zimmer angestellt werden müssen; auch empfiehlt es sich zu grösserer Vorsicht noch, die Kerze in einen, auf einer Seite offenen, geräumigen Kasten zu stellen, der im Innern gehörig geschwärzt ist. Man lege auch noch besonderes Gewicht darauf, dass die Kerze so gestellt wird, dass man sie während der ganzen Exposition gehörig im Auge behalten kann, damit, wenn irgend eine Schwankung des Lichtes eintritt, dieselbe uns nicht entgeht. Benutzt man die Kerze ohne solche Kastenumhüllung, so muss man alle weissen oder hellen Flächen, die Licht reflectiren könnten, entfernen.

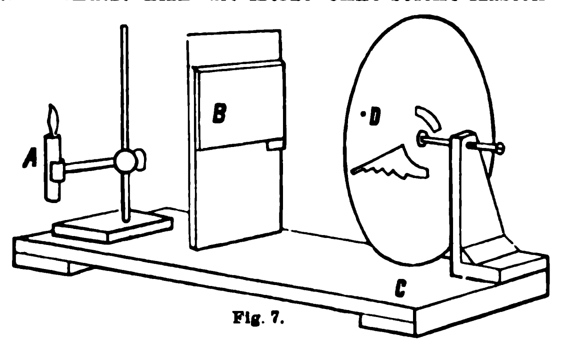


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die von Hurter und Driffield angewendete Form des Apparates. *A* ist die Kerze, *B* ist die Cassette, welche den Streifen der Platte, deren charakteristische Curve wir bestimmen wollen, enthält; *C* gibt die Stellung der Cassette während der Exposition an, und *D* endlich ist die rotirende Scheibe, mittels deren die verschieden langen Expositionen gegeben werden. Da diese Scheibe den wichtigsten Theil des Apparates ausmacht, lassen wir hier die genauere Beschreibung folgen. Es empfiehlt sich, diese Scheibe aus einer Metallplatte herzustellen, jedoch kann man sie aus Cartonpapier schneiden. Sie hat 11 Zoll Durchmesser und Fig. 8 zeigt, wie sie mit Oeffnungen versehen ist, um eine Reihe von 9 Expositionen zu ermöglichen, von denen jede doppelt so gross als die vorhergehende ist. Die Länge des zu einer Bestimmung benutzten Plattenstreifens beträgt $4^1/_4$ Zoll, also den vierten Theil der Platte. Durch Theilung dieser Länge in zehn gleiche Theile erhält man die Breite jeder der auf einander folgenden Absätze in den Ausschnitten der Scheibe. Neun Theile sind bloss für die Expositionen nöthig, von dem zehnten wird während der Exposition das Licht durch den dunklen Schieber ferngehalten, so dass er auf diese Weise die sogen. „Schleierstreifen“ liefert. Es zeigt sich, dass die Winkelapertur des innersten unterbrochenen offenen Ringstückes 180 Grad beträgt, da ja zwei ganze Kreisquadrate


Fig. 8.

ausgeschnitten sind; das nächste hat dagegen nur eine Winkelapertur von 90 Grad, das folgende eine solche von 45 Grad u. s. w., so dass die Winkelapertur jedes folgenden Ausschnittes immer halb so gross als die des nächst inneren ist; so geht es fort bis zum neunten Ausschnitt. Natürlich müssen diese Oeffnungen mit der grössten Sorgfalt ausgeschnitten werden; auch empfiehlt es sich, die so fertig gestellte Platte mit einem stumpf-schwarzen Anstrich zu versehen. Darauf wird sie auf eine durch ihren Mittelpunkt gehende Achse geschlossen, welche durch irgend eine mechanische Vorrichtung mit bedeutender Geschwindigkeit in Drehung versetzt werden kann. Hurter und Driffield benutzten, um dies zu erreichen, das Gestell einer alten Nähmaschine, wodurch es ermöglicht wird, durch Treten mit dem Fusse das Rotiren der Scheibe herbeizuführen.

Dieser Beschreibung des Apparetes schliessen wir nun die Darstellung der eigentlichen Operation der Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Platten an. Zunächst noch Einiges über die Platte selbst. Untersucht man eine Platte, indem man sie zwischen das Auge und die rothe Lampe bringt, so sieht man, dass die Opacität der Schicht nach dem Rande hin abnimmt. Deshalb thut man gut, die Randstücke nicht zu verwenden, sondern den zu benutzenden Streifen mitten aus der Platte oder wenigstens auf jeden Fall in einiger Entfernung vom Rande aus herauszuschneiden. Diese Operation muss man so rasch als möglich und in möglichst grosser Entfernung vom rothen Lichte ausführen, um jegliche schleierbildende Einwirkung des Lichtes auf die Platte fernzuhalten. Der Streifen wird am besten etwa einen Zoll breit geschnitten. Ist die Platte gehörig sicher in dem dunklen Schieber untergebracht, so wird derselbe hinter der Scheibe in dem richtigen Punkte aufgestellt. Die Entfernung zwischen der Kerze und dieser Stelle, an welcher die Platte sich befindet, ist sorgfältig zu adjustiren, dann wird die Kerze angezündet und geputzt. Hat dann die Flamme die nöthige Höhe erreicht, so kann die Exposition beginnen. Die Scheibe wird in Drehung versetzt, in einem bestimmten Augenblicke der die Platte bedeckende Schieber weggezogen und dann die Exposition während der gehörigen Zeit ausgeführt.

Handelt es sich darum, die beste Reihe von Expositionen anzuwenden für Platten, über deren Empfindlichkeit man nichts weiss, so thut man gut, eine Reihe anzuwenden, die mit 80 *SMK* anfängt und bis zu 0,312 *SMK* heruntergeht. Es zeigt sich dann, dass diese Reihe für die Mehrzahl der im Handel gangbaren Platten von der charakteristischen Curve so viel umfasst, als man zu einer Bestimmung der Lichtempfindlichkeit gebraucht. Eine kurze Betrachtung der rotirenden Scheibe lässt

jedoch erkennen, dass, wenn man eine wirkliche Maximal-Exposition von 80 *SMK* geben will, man nothwendigerweise die Exposition über zweimal 80, also über 160 Secunden ausdehnen muss, wenn die Kerze in 1 m Entfernung von der Platte aufgestellt ist. Das ist begründet durch den Umstand, dass die wirkliche Maximal-Exposition nur während der halben Umdrehung der Scheibe vor sich geht, indem das Licht die Platte nur trifft, während 180 von den 360 Grad über die letztere hingehen. Hurter und Driffield arbeiten am liebsten bei einer Entfernung von 1 m zwischen Kerze und Platte, jedoch kann man diese Entfernung auch verringern, wenn man die Exposition abzukürzen wünscht. In einer Entfernung von 0,707 m kommt das Licht der Kerze 2 und in einer Entfernung von $^1/_2$ m 4 *SMK* gleich.

Der exponirte Streifen wird dann entwickelt. Hurter und Driffield ziehen den Eisenoxalat-Entwickler allen anderen vor und arbeiten bei einer Temperatur des Entwicklerbades = 65 Grad F., weil sie niemals eine Platte gefunden haben, für welche er sich nicht passend erwiesen hätte, eine Leistung, welche man von keinem anderen Entwickler behaupten kann.

Das Besehen der Platte während des Entwickelns muss man so viel wie möglich vermeiden, da kein rothes Licht bei einer einigermassen empfindlichen Platte ungefährlich ist. Etwa 5 bis 6 Minuten werden in der Regel die beste Zeitdauer für die Entwickelung sein, wenn man die Abstufungs-Erstreckung, welche die geeignetste für die nun folgende Messung ist, erreichen will. Ueber welche Zeit man aber auch die Entwickelung ausdehnt, stets muss man dieselbe genau notiren. Die bestimmte Temperatur und die genaue Zeit, welche für eine gegebene Platte zur Erreichung eines gewissen Entwickelungsfactors nöthig ist, kommen vor Allem in Betracht, wenn es sich später darum handelt, auf einer ähnlichen Platte ein anderes Negativ herzustellen, das eine andere Erstreckung der Dichtigkeitsstufen hat.

Ist der Plattenstreifen entwickelt, so wird er in der gewöhnlichen Weise fixirt und gewaschen, worauf es sich empfiehlt, die Oberfläche der Schicht mit einem Pfropfen angefeuchteter Watte abzuwischen. Die Platte kann, wenn man es für angebracht hält, auch noch mit Alaun behandelt werden; doch ist darauf zu achten, dass das Alaun- wie das Fixirbad frisch hergestellt und völlig rein sind.

Sobald die Platte trocken geworden ist, wird die Rückseite gehörig gereinigt und die Schicht mit einem seidenen Tuche abgewischt. Es erweist sich dann als von Nutzen, die Grenzlinien der schwächeren Dichtigkeiten mittels einer Feder mit Tinte auf der Schicht nachzuziehen. Dies macht die Messung der Platte leichter ausführbar, was mittels eines Photometers geschieht.

Nachdem die neun verschiedenen Dichtigkeiten sowie des „Schleierstreifens“ gemessen und aus jeder Expositions-Dichtigkeit die Dichtigkeit des Anfangsschleiers der Platte sowie diejenige, welche durch das Glas und die Schicht hervorgerufen und durch den „Schleierstreifen“ angegeben wird, abgeleitet worden sind, machen wir uns daran, die charakteristische Curve in eines der Diagrammnetze einzutragen, welche zu diesem Zwecke von der Firma Marion & Co. in London geliefert werden.

Angenommen, unsere wirkliche Maximal-Exposition sei 80 *SMK* gewesen, so tragen wir auf der dieser Exposition entsprechenden Ordinate die zu 80 *SMK* gehörige Dichtigkeit nach Abzug des zugehörigen Schleiers ein; für die übrigen Expositionen verfährt man genau so, bis man endlich die der Exposition 0,312 *SMK* entsprechende Ordinate und damit alle neuen Dichtigkeiten eingetragen hat. Nun nimmt man einen schwarzen Zwirnsfaden und legt denselben entlang dem Theil der Curve, der practisch eine gerade Linie bildet und welcher die Lage und Erstreckung der Periode correcter Aufnahme angibt. Auf diese Weise ist man imstande, die Lage des geraden Stückes der Curve festzustellen, ehe man dieses auf dem Diagramm wirklich auszieht. Nachdem dies ausgeführt ist, verlängert man das gerade Stück bis zum Schnittpunkte mit der auf der Abscissenachse befindlichen Scala des Beharrungsvermögens. Dieser Schnittpunkt gibt das Beharrungsvermögen der Platte an, das man dann in Empfindlichkeit umsetzt, indem man mit seinem Werthe in die Constante 34 dividirt[1]) (Beispiel: Beharrungsvermögen 1; Empfindlichkeit 34). Wir können nun nach jedem Ende der Periode correcter Aufnahme hin Curven, welche durch die übrigen bestimmten Punkte gehen, ziehen. Die Curve am oberen Ende stellt einen Theil der Periode der Ueberexposition, diejenige am unteren Ende einen Theil der Unterexposition dar, das Ganze dagegen die hauptsächlichsten Eigenschaften der charakteristischen Curve.

Es mag an dieser Stelle darauf hingewiesen sein, dass wir besondere Wichtigkeit dem Umstande beilegen, bei jeder einzelnen Empfindlichkeits-Bestimmung genaue Auskunft über alle drei Perioden zu erhalten. Nur auf diese Weise kann man über die Lage der Periode der correcten Aufnahme völlige Sicherheit erlangen. Es ist ganz unmöglich, die stärkeren Dichtigkeiten in einer Reihe von Unterexpositions-Stufen fälschlich für einen Theil der correcten Periode bei einem hohen Entwickelungs-Factor aufzufassen und doch ist dieser Missgriff schon gemacht, der völlig unmöglich gewesen sein würde, wenn man sich über alle drei Perioden Klarheit verschafft hätte.

1) Diese Constante gilt nur für die Hurter- und Driffield'sche Versuchsanordnung.



Im Allgemeinen wissen wir einigermassen Bescheid, ob wir eine schnell oder langsam wirkende Platte zu untersuchen haben, und bei einiger Uebung kann man sich leicht schlüssig darüber machen, welche Erstreckung der Expositionen höchstwahrscheinlich über die drei Perioden Aufschluss geben wird; sollte es sich jedoch einmal bei Untersuchung einer Platte, über deren Empfindlichkeit wir ganz und gar nichts wissen, herausstellen, dass die Expositionen, welche wir gewählt haben, eine Reihe von Dichtigkeiten liefern, die noch Zweifel über die Lage der correcten Periode zulassen, so ist unbedingt eine erneute Bestimmung unter Anwendung einer geeigneteren Erstreckung der Expositionen nothwendig. Die erste Bestimmung wird darüber Anhalt geben, ob eine längere oder kürzere Exposition anzuwenden ist.

Es mag hier auf eine Schwierigkeit aufmerksam gemacht werden, deren Auftreten nicht ausgeschlossen, jedoch glücklicherweise so selten ist, dass man aus ihrem Vorkommen einen Schluss auf die mehr oder minder grosse Vollkommenheit des zum Ueberziehen der Platten benutzten Apparates ziehen kann. Wenn sich beim Eintragen der Dichtigkeiten herausstellt, dass sie unregelmässig liegen, so dass die Möglichkeit, durch sie eine regelmässige Curve zu erhalten, ausgeschlossen ist, so hat man gewichtigen Anlass, anzunehmen, dass man es mit einer uneben überzogenen Platte zu thun hat. In diesem Falle wird man gut thun, von der Platte, von welcher der erste Streifen genommen war, einen zweiten, der in derselben Richtung durch die Platte läuft wie der erste, abzuschneiden. Dieser zweite Streifen wird nun gleichmässig der Kerze exponirt und entwickelt, wobei darauf Bedacht zu nehmen ist, dass die Exposition und die Entwickelung der Art bemessen werden, dass man eine leicht bestimmbare Dichtigkeit, z. B. 1, erhält. Sind die Platten uneben überzogen, so wird sich zeigen, dass die Dichtigkeit des zweiten Streifens an verschiedenen Stellen desselben eine verschiedene ist.

Bei diesen Untersuchungen über Platten-Empfindlichkeit, Exposition und Gradation von Platten benützt man, wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, mit grossem Vortheile eine zweckentsprechend ausgeschnittene rotirende Scheibe, deren Oeffnungsausschnitt eine genau bestimmbare Menge des Normallichtes auf die dahinter befindliche Platte fallen lässt, wie dies Hurter und Driffield beschrieben haben. Prof. Dr. E. Mach bedient sich eines sinnreichen Apparates, dessen Princip auf einer rotirenden weissen, partiell mit schwarzer Tusche bemalten Scheibe zur raschen Ermittelung der richtigen Expositionszeit (s. Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894, S. 154).

Einen practischen Apparat zu derartigen Untersuchungen, dessen Princip ähnlich wie dasjenige des Hurter- und Driffield-

sehen ist. construirte in neuester Zeit (1894) Prof. Scheiner in Potsdam[1]. Das Scheiner'sche „Universal-Sensitometer“ gibt nun nicht nur die Empfindlichkeit der Platten in Bezug auf irgend eine als Norm angenommene in Zahlen an, sondern dasselbe kann auch mit Vortheil zu allen photometrischen Untersuchungen im Gebiete der Photographie gebraucht werden und dient zu folgenden Bestimmungen:

1. Plattenempfindlichkeit.
2. Verhalten der Mitteltöne zu den stärksten und schwächsten Tönen bei den verschiedenen Platten.
3. Beziehungen zwischen der Expositionszeit und der Lichtintensität.
4. Einfluss der verschiedenen Entwicklungsarten auf die Kraft der Bilder.
5. Chemische Intensitäten verschiedener Lichtquellen.

Das Princip des Sensitometers beruht auf dem bei optisch-photometrischen Untersuchungen schon lange mit Erfolg angewandten Verhalten der rotirenden Scheiben mit Ausschnitten. Wird eine Scheibe, welche einen sectorförmigen Ausschnitt enthält, in schnelle Rotation versetzt, so wird das hindurchgehende Licht im Verhältnisse der Sectoröffnung zum ganzen Kreise geschwächt. Bezeichnet man mit α die Winkelöffnung des Sectors (in Graden) und mit J_0 die Intensität des auf die Scheibe fallenden Lichtes, so ist nach dem Durchtritte des Lichtes:

$$J = J_0 \frac{\alpha}{360}.$$

Giebt man der Oeffnung in der Scheibe eine andere Form, so ist die Lichtschwächung nicht mehr an allen Theilen der Scheibe eine constante, sondern sie wird eine Funktion des Abstandes vom Mittelpunkte; durch geeignete Wahl der Form des Ausschnittes kann man also eine Lichtvertheilung nach jedem beliebigen Gesetze erhalten.

Für die Zwecke eines Sensitometers hat Scheiner nach einer Reihe von Versuchen als praktischste Art der Lichtvertheilung eine solche gefunden, dass einer gegebenen Strecke auf jeder Stelle des Radius das gleiche Intensitätsverhältniss entspricht; d. h. bezeichnet man mit a das verlangte Intensitätsintervall für die Länge des Ausschnittes, mit n die Anzahl der äquidistanten Punkte des Radius, für welche man die constanten Intensitätsunterschiede Δ zur Wahrnehmung bringen will, so muss sein:

$$n \lg \Delta = \lg a.$$

Im vorliegenden Falle hat er genommen: $n = 19$ (die Intensitätsscala wird von 1 bis 20 numerirt), $a = 100$ und dementsprechend $\Delta = 1.27$.

Damit ist der eigentlich messende Theil des Sensitometers erledigt; für die praktische Brauchbarkeit ist noch die schwierige Aufgabe der Herstellung einer constanten Lichtquelle zu lösen, welche ausserdem bei

[1]) Zuerst publicirt in der „Zeitschrift für Instrumentenkunde“. Juni 1894.

allen Apparaten genau die gleiche Intensität haben muss. Scheiner ging folgendermassen vor: Als Lichtquelle benutzte er eine Benzinlampe *B* (s. Fig. 9), wie sie in Form eines Kerzenleuchters schon lange im Handel zu haben ist. Diese Lampen sind alle genau gleich gearbeitet, haben denselben Docht und brennen unter Benutzung des gewöhnlichen Benzins, sofern man für gleiche Flammenhöhe sorgt, für den vorliegenden Zweck bereits mit genügender Gleichförmigkeit. Für die Einhaltung gleicher und constanter Flammenhöhe ist durch ein einfaches Diopter gesorgt, welches aus einem die Flamme in bestimmter Höhe umgebenden Drahtringe *d* besteht. Um aber etwaige kleine Schwankungen in der Flammenhöhe und damit in der Intensität der Lichtquelle möglichst unschädlich zu machen, wird nicht die ganze Flamme als Lichtquelle benutzt, sondern nur ein kleiner Theil derselben, der durch einen 1 mm breiten horizontalen Spalt *s* freigelassen wird, der sich seinerseits in einem an dem Diopter befestigten Bleche befindet. Dieser Spalt ist natürlich bei allen Lampen in genau derselben Höhe angebracht und zwar unmittelbar über dem mittleren, dunkleren Theile der Flamme. Die Flamme selbst, einschliesslich Diopter und Spalt, befindet sich in einem rothen Cylinder *Z*, der vorne, in der Höhe des Spaltes, eine Oeffnung zum ungehinderten Durchlassen des Lichtes nach der rotirenden Scheibe hin besitzt. Da der Apparat in einem dunklen Raume, am besten in der Dunkelkammer, benutzt werden muss, so ist der rothe Cylinder nothwendig, um in dem gleichen Raume das Einlegen der Platten u. s. w. vornehmen zu können. In Folge des durch den Cylinder verursachten Zuges brennt die Flamme heller als ohne Cylinder; es ist daher nothwendig, den Cylinder stets beizubehalten.

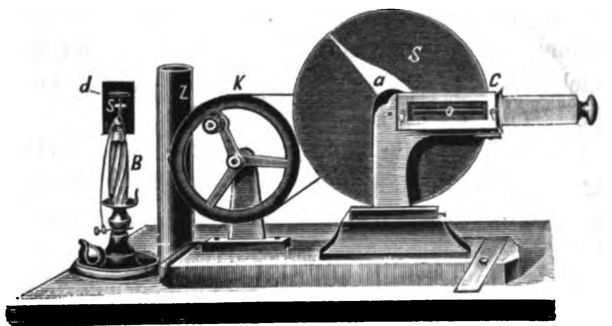


Fig. 9.

Der Haupttheil des eigentlichen Sensitometers (s. Fig. 9) besteht nun in der rotirenden Scheibe *S* mit Ausschnitt *a*; sie wird durch ein kleines Kurbelrad *K* mit Schnurlauf durch Handbetrieb in schnelle Rotation versetzt. Hinter der Scheibe ist die Cassette *C* angebracht, welche folgende Einrichtung besitzt. Auf der vorderen Seite, dicht hinter dem Cassettenschieber *r*, ist eine Metallplatte eingesetzt, welche auf die Länge des Scheibenausschnittes 20 äquidistante rechteckige Oeffnungen *o* enthält. Unmittelbar hinter dieser durchbrochenen Scheibe folgt eine

dünne Platte aus Gelatine[1]), auf welche ein alle Rechtecke durchquerender undurchsichtiger Strich gezogen ist und sodann die Zahlen von 1 bis 20 zur Numerirung der Rechtecke eingetragen sind. Direct auf die Gelatine wird die photographische Platte (Format 3×9) mit der empfindlichen Schicht aufgelegt. Wird nun der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so erhält das Rechteck No. 1 nur den hundertsten Theil des Lichtes, welches auf Rechteck No. 20 fällt. Für die dazwischen liegenden Rechtecke ist das Licht in dem Verhältniss von 1,27 von Rechteck zu Rechteck vertheilt. Die Distanz der Flamme von der empfindlichen Platte beträgt 1 m; sie ist gegeben durch eine Kette, welche Lampe und Sensitometer verbindet. Diese Distanz, sowie die Dimensionen von Spalt und Ausschnitt sind so gewählt, dass für Platten mittlerer Empfindlichkeit bei einer Expositionszeit von einer Minute noch bei den mittleren Rechtecken eine Spur von Lichtwirkung stattfindet; für sehr unempfindliche Bromsilberplatten erfahren die ersten drei bis vier Rechtecke noch eine Lichtwirkung, während bei den bisherigen empfindlichsten das letzte Rechteck noch nicht erreicht wird.

Was nun die erforderliche Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe angeht, so muss dieselbe für optische Untersuchungen mindestens so gross sein, dass das Auge die Unterbrechungen nicht mehr wahrnimmt. Im vorliegenden Falle, bei photographischer Aufnahme, würde es genügen, wenn die Scheibe in der gegebenen Expositionszeit nur eine einzige Umdrehung macht, sofern diese Umdrehung vollständig gleichförmig erfolgt. Das würde natürlich sehr unpraktisch sein und deshalb ist es einfacher, die Scheibe in schnelle Rotation zu versetzen, so dass das Verhältniss der Dauer einer Einzelbelichtung beim Vorübergange des Ausschnittes zur ganzen Expositionsdauer ein kleines wird, und dies findet in völlig genügender Weise statt, wenn das Kurbelrad in der Secunde 1 bis 2 mal herumgedreht wird; es vollführt alsdann die Scheibe in der Minute 400 bis 800 Rotationen. Es ist nun von verschiedenen Seiten behauptet worden, dass es für die photographische Lichtwirkung keineswegs gleichgiltig sei, ob eine gewisse Expositionszeit ohne Unterbrechung benutzt wird, oder ob man sie in einzelnen Abschnitten verwendet[2]). In diesem Falle würde also die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe von Einfluss auf das Resultat sein, und man müsste eine immerhin kostspielige Vorrichtung zur Erzielung gleicher Rotationsgeschwindigkeiten bei allen Apparaten anbringen. Obwohl Scheiner die Existenz eines solchen Einflusses nicht in Abrede stellt, hat er jedoch durch Versuche

1) Bei Benutzung dieses Apparates ist es besser, die Gelatinefolie, welche ein absorbirendes Mittel bildet, wegzulassen (Eder, Phot. Corresp. 1894).

2) S. S. 26.

constatiren können, dass innerhalb der hier erlaubten Geschwindigkeiten, von einer Umdrehung des Triebrades in der Secunde an bis zur möglichst grossen Geschwindigkeit, die sich mit der Hand erreichen lässt, nicht eine Spur einer derartigen Abhängigkeit zu entdecken ist.

Die Beurtheilung der Dichtigkeit von Silberniederschlägen auf den im Sensitometer exponirten Platten erfolgt am besten, wenn die Platten mit der Schichtseite auf weisses Schreibpapier fest aufgedrückt werden. Das Licht muss die Schicht alsdann zweimal passiren, und infolge dessen werden die Dichtigkeitsunterschiede beträchtlich besser hervorgehoben. Nur bei der Beurtheilung sehr kräftiger Niederschläge (bei besonderen Untersuchungen) wird es wieder vortheilhafter, die Platten gegen den hellen Himmel in der Durchsicht zu betrachten. Bei der Benutzung des Apparates als absolutes Sensitometer müssen die Platten stets auf weisses Papier gelegt werden, da auf diese Weise auch die Prüfung der Apparate erfolgt.

Es soll nun die Brauchbarkeit des Apparates an einigen kurzen Beispielen erläutert werden. Die Intensitätsscala für die 20 Abtheilungen ist:

No.	Intensität	No.	Intensität	No.	Intensität	No.	Intensität
1	1	6	3,36	11	11,3	16	37,9
2	1,27	7	4,28	12	14,4	17	48,3
3	1,62	8	5,45	13	18,3	18	61,6
4	2,07	9	6,95	14	23,4	19	78,5
5	2,64	10	8,86	15	29,8	20	100.

Aufgabe 1. Bestimmung der absoluten Plattenempfindlichkeit.

Ein Photograph hat von drei Fabriken gleichzeitig Platten bezogen. Er exponirt einen Streifen von jeder der drei Sorten 1 Minute im Sensitometer und legt dieselben nach dem Trocknen auf weisses Schreibpapier. Er findet, dass er auf Platte 1 den die Rechtecke durchquerenden Strich bei Rechteck 9 nicht mehr erkennen kann, wohl aber noch bei 8. Für Platte 2 findet er als Grenze 12 bis 13, für Platte 3 die Grenze 16. Diesen Zahlen entsprechen in der vorstehenden Tabelle die Intensitäten 5,5, 16,4 und 37,9; d. h. die Platten sind im Verhältnisse dieser Zahlen empfindlicher als eine als Norm angenommene sehr unempfindliche Platte, auf welcher eben noch im Rechtecke No. 1 ein Eindruck entstanden sein würde. Die relative Empfindlichkeit dieser drei Platten gegen einander findet man, indem man die Differenz ihrer Empfindlichkeitsnummern um 1 vermehrt und damit in die obige Tabelle eingeht. Man erhält hierfür die Verhältnisse 1:3,0:7,0.

Bei der Lösung dieser Aufgabe verrichtet das Instrument die Dienste eines absoluten Sensitometers; es ist dies die Anwendung, wie sie in den meisten Fällen zur Beurtheilung der Plattenempfindlichkeit genügt; ebenfalls würde es ausreichen, wenn von Seiten der Plattenfabrikanten

die Empfindlichkeitsnummer in dieser Weise angegeben würde. Bessere Resultate erhält man bei directer Bestimmung der relativen Plattenempfindlichkeiten unter Verwendung der mittelstarken Töne, auf welche es in der Praxis viel mehr ankommt als auf die allerschwächsten Töne.

Aufgabe 2. Bestimmung der relativen Plattenempfindlichkeit aus Mitteltönen.

Von fünf verschiedenen Fabriken liegen Platten vor, die von jeder Fabrik als die möglichst empfindlichen bezeichnet worden sind. Nach der Exposition im Sensitometer (1 m) werden die Platten mit der empfindlichen Schicht auf das Papier gelegt, und man erkennt sofort, in welcher Reihenfolge man sie ihrer Empfindlichkeit nach zu ordnen hat. Dann wird die unempfindlichste Platte No. 1 neben Platte No. 2 gelegt und nonienartig gegen dieselbe verschoben, bis Rechteck 1 der Platte No. 1 neben einem Rechtecke der Platte No. 2 liegt, welches dieselbe Intensität der Schwärzung zeigt (s. Fig. 10); ebenso wird No. 1 mit den anderen Platten verglichen.

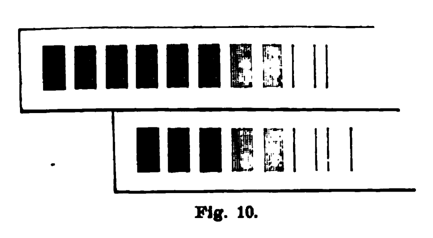


Fig. 10.

Es möge sich hierbei Folgendes ergeben:

Rechteck 1 der Platte No. 1 ist gleich mit
„ 2 bis 3 „ „ „ 2
„ 3 „ „ „ 3
„ 4 „ „ „ 4
„ 7 „ „ „ 5

Hieraus ergiebt die Tabelle ohne Weiteres die folgenden relativen Plattenempfindlichkeiten:

Platte No.	Empfindlichkeit
1	1
2	1,4
3	1,6
4	2,1
5	4,3

Aufgabe 3. Bestimmung des Einflusses wenig verschiedener Expositionszeiten auf die Dichte des Silberniederschlages.

Es ist bekannt, dass bei geringen Zeitdifferenzen die Dichte des Niederschlages annähernd proportional den Expositionszeiten zunimmt, bei grösseren aber sich ganz anders verhält.

Im vorigen Beispiele war die Platte No. 5 4,3 mal empfindlicher als No. 1. Es soll geprüft werden, ob bei gegebener Expositionszeit für No. 5 die Platte No. 1 4,3 mal so lange exponirt werden muss, um ein gleich kräftiges Bild zu liefern. Man nimmt von der Platte No. 1

drei Streifen und exponirt dieselben im Sensitometer der Reihe nach 1, 2 und 4 Minuten und findet in der üblichen Weise, dass Rechteck No. 1 der ersten exponirten Platte zusammenfällt mit Rechteck 3 bis 4 der zweiten Platte und mit Rechteck 6 bis 7 der vierten Platte, d. h. die Dichtigkeiten der Niederschläge verhalten sich wie 1:1,8:3,6, während sich die Zeiten verhalten wie 1:2:4. Bei diesem Intervalle ist die Proportionalität noch annähernd erfüllt; man erkennt aber, dass es vortheilhafter sein wird, nicht 4,3 mal, sondern ungefähr 5 mal so lange zu exponiren.

Diese Beispiele werden zur Erhärtung der vielseitigen Brauchbarkeit des Apparates genügen. Für wissenschaftliche Zwecke kann jeder leicht mit Hilfe des Apparates selbst die Intensität der Benzinlampe mit der Hefner-Altenecks'chen Lampe vergleichen. Der Apparat wird vom Mechaniker Töpfer in Potsdam erzeugt.

II. Einfluss der Entwickelungsmethode auf den Spielraum in der Belichtungszeit.

Bei den vorhergehenden Betrachtungen wurde insbesondere auf den Einfluss der Qualität der zu einer photographischen Aufnahme verwendeten Platte, sowie auf die an gewöhnlichen Gegenständen vorkommenden Abstände der Lichtintensitäten (welche zwischen 1 bis 30 liegen) Rücksicht genommen.

Hurter und Driffield nehmen an, dass diese beiden Factoren die ausschlaggebenden für den Spielraum in der Belichtungszeit und die Erlangung gut abgestufter Halbtonbilder sind.

Man darf jedoch, trotz der hervorragenden Wichtigkeit dieser beiden Factoren nicht übersehen, dass dem Entwickelungs-Verfahren gleichfalls eine grosse Rolle bei der Herstellung der photographischen Negative zukommt und dass man z. B. durch Anwendung von sogen. „Verzögerern“ (Bromkalium etc.) im Entwickler eine reichliche Ueberexposition bei Trockenplatten ausgleichen kann.

III. Ueber Abweichungen von der Regel, dass die Stärke der photographischen Wirkung gleich dem Producte von Belichtungsdauer und Lichtintensität ist.

Für enge Grenzen gilt sowohl im Copirprocess auf Papier, als im photographischen Negativ-Verfahren die Regel: „Die Stärke der photographischen Wirkung ist gleich dem Producte von Belichtungsdauer und Lichtintensität.“[1])

Bei sehr schwacher und andererseits bei sehr starker Lichtwirkung ist jedoch die Regel ungültig; es ist nämlich zur Auslösung der photo-

1) Vergl. Bd. I, Erste Abth., S. 291, 293 und 385; ferner dieses Heft S. 3.

chemischen Processe eine sogenannte „Anfangswirkung“ oder „photochemische Induction“ (s. Band I, Erste Abth., S. 291) nöthig, welche das „Beharrungsvermögen“ der empfindlichen Schicht (s. S. 6) überwindet.

Demzufolge bringen sehr schwache Lichteindrücke, auch wenn sie zu einer grossen Gesammtmenge sich summiren, häufig weniger Effect hervor, als eine kräftigere, wenn auch kürzere Lichtaction. Bei unempfindlichen photographischen Platten fällt dies stärker auf als bei hochempfindlichen. A. und L. Lumière konnten bei rapiden Bromsilbergelatine-Platten eine solche Anfangswirkung nicht nachweisen (s. Bd. I, Erste Abth., S. 293, ferner dieses Heft S. 22.), während dies Abney gelang[1]). Im Allgemeinen erfordern sehr schwache Lichtintensitäten eine unverhältnissmässig längere Belichtungszeit, als starke Lichtintensitäten (s. S. 3).

Abney belichtete eine wenig empfindliche Platte bei Normallicht (Amylacetat-Lampe) einmal 10 Sec. lang in einer Entfernung von 65 cm, das andere Mal 1440 Sec. bei einem Abstand der Lichtquelle von der Platte = 780 cm. In beiden Fällen war das Product von Zeit und Lichtintensität gleich und hätte dieselbe chemische Wirkung erfolgen sollen; trotzdem ergab die langandauernde Exposition bei schwachem Lichte nur den vierten Theil des Effectes bezüglich der Dichtigkeit des entwickelten Lichtbildes. Bei sehr unempfindlichen Platten ist diese Differenz sehr bedeutend, bei hochempfindlichen Platten decken sich aber die beiden Resultate fast ganz, so dass obige Regel für diesen Fall gilt, wenn die Lichtintensitäten nicht allzu stark von einander abweichen. Dies ist wahrscheinlich der Grund, warum wenig empfindliche Platten viel härtere Negative geben, als die empfindlicheren Sorten. — Abney fand ferner bei seinen Versuchen, dass eine intermittirende, rasch aufeinander folgende Belichtung (rotirender Spalt) weniger chemische Wirkung auf photographischen Platten ergibt, als eine gleich lange ununterbrochene Belichtung. Je grösser das Intervall (d. h. die Pause, in welcher keine Belichtung stattfand) bei der intermittirenden Beleuchtung war, um so geringer war der Effect der Belichtung, selbst wenn die gesammte Belichtungsdauer dieselbe geblieben war. Bei Moment-Belichtungen (rotirende Trommel) hat die Kürze der Belichtungszeit einen merklichen Einfluss auf die Dichte; eine Summe von sehr kurzer Momentbelichtung gibt ein weniger intensives photographisches Silberbild, als eine ebenso lange Wirkung längerer Belichtungen. — Lumière (s. o.), ferner Scheiner (s. S. 24), sowie Weber[2]) konnten eine relativ geringere

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 373.

2) Phot. Mitth. 1894. Bd. 31, S. 71. (Weber arbeitete mit 10 bis 20 Unterbrechungen pro Secunde.)

Wirkung der intermittirenden Beleuchtung gegenüber einer ebenso langen continuirlichen Belichtung nicht nachweisen.

Bei Einwirkung sehr intensiven Lichtes nimmt die Dichte der photographischen Platte (mit Hervorrufung) nicht mehr zu, sondern bleibt anfangs stationär. später geht sie sogar zurück; diese Erscheinung nennt man Solarisation und wurde bereits im I. Bande, Erste Abth. erwähnt und wird in diesem Hefte noch näher beschrieben werden.

IV. Ueber den Zusammenhang der photographischen Schwärzung mit der Intensität der Lichtwirkung.

Bei der Herstellung von Photographien handelt es sich nicht nur um die Wiedergabe von Weiss und Schwarz, sondern auch der Halbschatten.

Sind z. B. eine Reihe von Quadraten aus Papier *CBA* u. s. w. (Fig. 11) gegeben, die sich von Schwarz zu Weiss abstufen, so muss das umgekehrte Bild *EFD* derartig sein, dass es seinerseits beim Copiren die ursprünglichen Bilder wiedergibt, denn es besitzt das Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber etc. die Eigenschaft, ein Maximum der Intensität in einer gegebenen Expositionszeit (im Entwickler) zu erreichen (s. S. 4). Wenn aber diese Expositionszeit übertrieben wird, oder ungenügend ist, erscheint ein Negativ, dessen Töne nicht mehr mit dem Gegenstande übereinstimmen (s. oben).

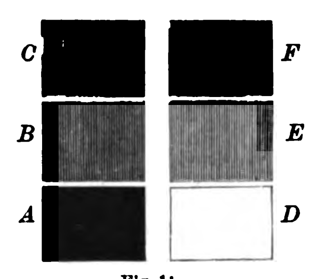


Fig. 11.
Wiedergabe der Halbschatten.

So giebt das Quadrat *B*, welches einen mittleren Ton hat, durch eine zu kurze Exposition den Abdruck *D*, und durch eine zu lange den Abdruck *F*, welche alle beide nicht zutreffend sind.

Dieser Punkt ist für den Photographen von äusserster Wichtigkeit, indem er eine der grössten Schwierigkeiten des practischen Verfahrens bildet.

Man muss nämlich bedenken, dass die unserem Auge wahrnehmbare „optische“ Vertheilung zwischen Licht und Schatten, Hell und Dunkel, naturgemäss eine andere sein muss, als die Vertheilung der chemisch wirksamen Strahlen (s. Bd. I, Erste Abth., S. 361). Ferner läuft die Reduction des Silbers im Lichte nicht proportional der Zunahme der Lichtintensität; bald ist die Reduction unverhältnissmässig stark im Vergleich zur Lichtintensität (die Negative sind dann „hart“), bald ist die Reduction geringer, als sie zufolge des einfallenden Lichtes sein soll („flaue“, „zu weiche“ Negative). Demzufolge sind die Grenzen enge, innerhalb welcher sich correcte Negative herstellen lassen (s. S. 7).

ZWEITES CAPITEL.

THEORIE DER ENTWICKELUNG DES LATENTEN BILDES UND DER SENSIBILISATOREN.

I. Die Entstehung des latenten Bildes ist ein mikrochemischer Process.

Der chemische Vorgang bei der Entstehung des latenten Lichtbildes verläuft in unmessbar kleinen Gewichts-Proportionen. Um über den Vorgang ein Bild zu verschaffen, sei folgende Berechnung des Verfassers erwähnt: Bei der Entstehung eines latenten Lichtbildes wird pro 100 qcm empfindlicher Bromsilber-Emulsion eine Menge Brom abgespalten, welche nicht mehr als ein Milliontel Gramm betragen dürfte [1]).

Die Dicke einer gelben Jodsilber-Schicht auf einer Daguerreotypplatte ist nach Dumas nicht grösser als $^1/_{1\,000\,000}$ (ein Milliontel) eines Millimeters [2]); die stärkere violette Chlorsilber-Schicht der zweiten Ordnung auf einer metallischen Silberplatte zu Becquerel's photochromischen Bildern ist $^1/_{1500}$ mm dick [3]). Fr. Kogelmann berechnet (unter Zugrundelegung der von der Physikern gemachten Annahme, nach welcher der Durchmesser eines Wasserstoff-Moleculs = 0,00000044 mm gesetzt wird), dass der Durchmesser des Bromsilbermoleculs = 0,000001 mm sei. Da nun das Bromsilberkorn in einer photographischen Emulsion beiläufig 0,001 mm Durchmesser hat (vergl. S. 52), so ergibt sich, dass in einem solchen Korne 1000 Millionen Molecüle Bromsilber enthalten sind. Davon wird nur ein kleiner Bruchtheil bei der Entstehung des Bildes zersetzt und der grössere im Fixirbade als unverändert entfernt.

---

1) Es wurde eine Gelatine-Emulsionsplatte sehr kurz (etwa $^1/_{20}$ Secunde) belichtet, die Schicht vom Glase abgeschabt und in Wasser gelöst; nach Zusatz von 0,000007 g Brom (in Form von äusserst verdünnter Bromtinctur) pro 0,2 g trockener Emulsion = 0,08 g *Br Ag*, welche 100 qcm Glas bedeckten, verschwand der Lichteindruck (es erschien im Entwickler keine Reduction). Demnach muss das im Licht abgespaltene Brom weit unter der angegebenen Menge liegen, also schätzungsweise nicht mehr als ein Milliontel Gramm. (Eder.)

2) Historique et descriptions du Daguerreotypie rédigés par Daguerre; et augmentés par Lerebours et Susse. 1839. S. 18.

3) Becquerel, Annales de Chimie et de Physique. 1849—1855. Zenker's Lehrbuch der Photochromie. 1868. S. 24.

Um die erste Spur einer Violettfärbung („Schwärzung") von Bromsilber-Emulsion zu bewirken, ist ungefähr 1000 mal mehr Licht nöthig, als zur Herstellung eines latenten entwickelungsfähigen Bildes. Die erste quantitativ nachweisliche Spur metallischen Silbers im geschwärzten Bromsilber erfordert wieder eine 1000 mal stärkere Lichtwirkung als die Schwärzung. Und nach dem Beginne der Schwärzung muss man noch mehr als 1000 mal exponiren, bevor man im belichteten Bromsilber die ersten Anzeichen einer Aenderung der chemischen Zusammensetzung quantitativ nachweisen kann.

Aus Allem geht hervor, dass die Entstehung des latenten Lichtbildes ein mikrochemischer Process ist, welcher sich unseren Wägungen bis jetzt entzog und auf dessen Natur nur durch gewisse Reactionen geschlossen werden kann.

II. Eintheilung der Entwickelungs-Methoden in chemische und physikalische.

Die Theorie der zahlreichen bis heute entdeckten Negativprocesse erscheint im Principe einfach; durch zahlreiche Nebenumstände ist sie aber thatsächlich sehr complicirt.

Als Grundprincip der Entstehung des latenten Lichtbildes lässt sich angeben, dass in äusserst kurzer Zeit (im Sonnenlicht in günstigen Fällen in $^1/_{100000}$ Secunde) eine Zersetzung von Silberbromid in Silbersubbromid und Brom nach dem Schema

$$2\,AgBr = Ag_2Br + Br$$

stattfindet und dass Jodsilber, Chlorsilber analoge Processe erleiden, während viele Sauerstoffsalze des Silbers z. B. das citronensaure Silberoxyd u. A. im Lichte vielleicht in Oxydulsalze übergehen mögen. Ausserdem sind in einigen Fällen rein mechanische (physikalische) Veränderungen der Silbersalze im Lichte als Haupt- oder Neben-Ursachen der Entstehung eines entwickelungsfähigen Bildes zu betrachten. Die chemisch oder physikalisch durch das Licht veränderten Silbersalze zeigen nun ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegen gewisse chemische Agentien (sogen. Entwickler) als das nicht veränderte. Entweder 1. ziehen die belichteten Theile Dämpfe z. B. Quecksilber-, Wasser-Dämpfe etc.) oder im Entstehungszustande ausgeschiedene Metallpartikelchen an (z. B. das aus Eisenvitriol und Silbernitrat sich ausscheidende Silberpulver etc.), ohne sich in ihrer Substanz selbst zu verändern. Oder 2. es werden die belichteten Theile von starken Reductionsmitteln leichter als die nicht belichteten reducirt und dann wird die Silberverbindung an den betreffenden Theilen in ihrer Substanz selbst geändert; nämlich sie erleidet eine Reduction, d. i. eine chemische Zersetzung.

Die erste Art, das unsichtbare Lichtbild zu entwickeln, nennt man **Entwickelung durch Anziehung, durch Präcipitation** (Sutton[1]) oder **physikalische Entwickelung** (H. W. Vogel); die zweite Art: **Entwickelung durch Reduction** (Sutton) oder **chemische Entwickelung** (H. W. Vogel).

Wie principiell verschieden diese beiden Arten der Entwickelung das Bild zum Vorschein bringen, zeigen Fig. 12 und 13. Fig. 12 stellt dar, wie eine belichtete Jodsilberschicht, z. B. im nassen Collodion-Verfahren, an den vom Licht getroffenen Stellen bei der physikalischen Entwickelung Silberpulver (welches aus Eisenvitriol- und Silbernitrat-Lösung allmählich ausgeschieden wird) angezogen wird, so dass **über** der Jodsilberschicht ein Silberbild anwächst. Dagegen wird bei der

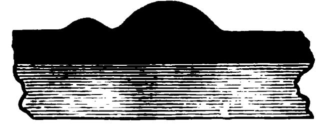




Fig. 12. Fig. 13.
Vorgang während der Entwickelung.

chemischen Entwickelung einer Bromsilberschicht (z. B. Bromsilber-Emulsion mit Eisenoxalat-Entwickelung) die empfindliche Schicht selbst (von der Oberfläche ins Innere hinein) reducirt (Fig. 12), ohne dass von aussen metallisches Silber hinzukommen würde, welche Beobachtung zu-

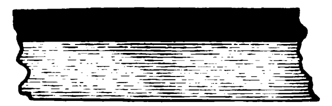




Fig. 14. Fig. 15.
Vorgang während der Entwickelung.

erst Major **Russel** kurz nachdem er die alkalische Pyrogallus-Entwickelung im Jahre 1862 entdeckt hatte, mittheilte[2]).

Ein leichter Versuch genügt zur Herstellung des Beweises dieser Ansicht.

Uebergiesst man das physikalisch entwickelte Bild einer nassen Collodionplatte (ohne zu fixiren) von Fig. 12 mit Salpetersäure, so löst sich das metallische Silber, aus welchem das Bild besteht, auf und es bleibt eine ebenso dichte und gleichmässige Jodsilberschicht zurück, als Anfangs vorhanden war, wie Fig. 14 zeigt. Wird eine chemisch entwickelte Bromsilber-Emulsionsplatte aber analog behandelt und mittels Salpetersäure das metallische Silberbild aufgelöst, so werden jene Stellen, welche das Bild zeigten, dünner (transparenter), ein Beweis, dass das zur Bilderzeugung dienende Silber aus der Bromsilberschicht selbst

1) Brit. Journ. of Phot. 1873. Bull. Soc. franç. 1873. S. 78.
2) S. Phot. Archiv. 1865. S. 272.

stammte. Die zurückbleibende Schicht zeigt dann das Aussehen von Fig. 15 und an Stelle eines Negativs erscheint ein Transparent-Positiv.

Auf dieses charakteristische Unterscheidungs-Merkmal zwischen einer chemisch und einer physikalisch entwickelten Platte gegen Salpetersäure machte schon Russel[1]) gelegentlich seiner Polemik gegen Carey Lea's Annahme einer rein physikalischen Lichtwirkung beim Nagativ-Verfahren aufmerksam und Lea erkannte den Unterschied an[2]). Es wirkt übrigens auch ebenso eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (von Carey Lea für Collodion-Emulsion[3]), von Eder und Tóth für Gelatine-Emulsion[4]) erprobt, Chromsäure (Obernetter[5]) oder eine Lösung von Kaliumbichromat gemischt mit Schwefelsäure oder Salpetersäure[6]).

Völlig beweisend ist auch das von Schnauss (1853) ausgeführte Experiment, dass auf belichtetem Jodsilber durch Gallussäure allein kein Bild entsteht, und Jodsilber gar nicht verändert wird. Beimischung von Silbernitrat zur Gallussäure bewirkt sofort das Entstehen des Bildes[7]).

Jodsilber, Bromsilber etc. wird demnach nicht bei der „physikalischen", sondern nur bei der „chemischen" Entwickelung reducirt.

III. Chemische Zersetzung, welche das Entstehen eines latenten Lichtbildes verursacht. Chemische und optische Sensibilisatoren.

Wenn es auch sehr schwer, ja vielleicht unmöglich ist, die Haupt- und Nebenproducte im latenten Lichtbilde analytisch nachzuweisen, so kann man doch aus verschiedenen Reactionen auf die Natur des Lichtbildes schliessen.

Höchst wahrscheinlich entstehen bei kurzer Lichtwirkung dieselben Zersetzungsproducte des Brom-, Chlor- und Jodsilbers wie bei langer. Aus diesem Analogie-Schluss folgert man, dass Spuren von Silbersub-

1) Brit. Journ. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 326. Im Jahre 1868 gründete Russel darauf eine ausführlicher beschriebene Methode zur Umwandlung von Negativen in Positive (Phot. Archiv. 1868. S. 245).

2) Phot. Archiv. 1865. S. 272.

3) Phot. Archiv. 1865. S. 273; aus Brit. Journ. of Phot.

4) Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine. 1. Aufl. 1881. S. 86; 2. Aufl. 1883. S. 234.

5) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 177. Obernetter nimmt 2proc. Chromsäure-Lösung.

6) Obernetter nimmt 1 Th. Kaliumbichromat, 5 Th. Salpetersäure und 100 Th. Wasser (Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 177).

7) Archiv d. Pharmacie. (2.) Bd. 74, S. 1. Dingler's Polytechn. Journ. 1853. Bd. 130, S. 75.

bromid, -chlorid oder -jodid entstehen (vergl. S. 28). In der That genügt die in früherer Zeit gemachte Annahme der Entstehung metallischen Silbers nicht zur Erklärung der Entwickelung von Bromsilber-Emulsion mit alkalischer Entwickelung; dagegen erfolgt diese ungezwungen aus der Annahme, dass Silbersubbromid leichter als Silberbromid reducirbar ist.

Fügt man zu belichtetem Bromsilber etc. freies Brom, so wird der latente Lichteindruck zerstört. Aehnlich wirkt Chlor, Jod und sogar Sauerstoff (Oxydationsmittel), was zur Annahme berechtigt, dass es ein Silberoxybromid gibt, welches ungefähr ebenso schwer als das normale Silberbromid reducirt wird.

Wenn die chemische Veränderung, welche Bromsilber, Chlorsilber etc. im Lichte erleidet, in seiner Spaltung in Brom und Silbersubbromid besteht, so kann man die hypothetische Zersetzungs-Gleichung

$$2\,AgBr = Ag_2Br + Br$$

annehmen.

Für diese Annahme sprechen folgende Versuche: Wird eine mit Bromsilber-Collodion überzogene versilberte Glasplatte nach dem Belichten und Entwickeln mit alkalischem Pyrogallol mit Aether-Alkohol behandelt, so löst sich die ganze Collodionschicht ab. Die Silberschicht des versilberten Glases ist nach Warnerke[1]) dann gerade unter den Bildstellen angegriffen, wahrscheinlich zufolge der Brom-Ausscheidung. — Poitevin[2]) presste eine Schicht von Jodsilber-Collodion (welches mit KJ-Ueberschuss hergestellt und deshalb für sich allein sehr unempfindlich war) auf eine metallische Silberplatte oder auf eine Schicht von trockenem Silbernitrat-Collodion; es entstand nun rasch auf dem Jodsilber-Collodion ein mit Silbernitrat und Pyrogallol entwickelbares Bild, offenbar weil das entweichende Jod Gelegenheit zur Verbindung fand; ohne die metallische Silberunterlage wäre es viel langsamer entstanden.

Es liegt in der Natur der Sache und ist eine Stütze der gegebenen Theorie, dass alle jene Substanzen, welche Brom, Jod und Chlor binden, diese Spaltung befördern, zufolge der „prädisponirenden Verwandtschaft“. Solche Substanzen, welche die Lichtempfindlichkeit erhöhen, nennt man „Beschleuniger“ oder, nach H. W. Vogel's Vorschlag, „Sensibilisatoren“.

Die ersten Spuren der Theorie der „Beschleuniger“ oder „Sensibilisatoren“ lassen sich bis auf die Anfänge der Daguerreotypie zurückverfolgen. Es nahm Choiselat und Ratel schon 1843 an, dass durch

1) Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 71 und 142.

2) Bull. Soc. franç. Phot. 3. Aug. 1866. Poitevin's Traité des impressions photogr. 1883. S. 257.

die Lichtwirkung aus dem Silberjodid Jod abgespalten werde, welches von der Silberplatte absorbirt werde und sie schrieben[1]): „Es scheint uns, dass die Rolle der beschleunigenden Substanzen (bei der Daguerreotypie) der Kraft dreier Ursachen zuzuschreiben ist: 1. der innigen Mischung mit dem Jod, 2. der Verwandtschaft mit dem Jod und 3. endlich dem status nascens, in welchem sich letzteres befindet". Sie vermutheten ferner, dass solche Beschleuniger entweder in Lösungen oder am besten in Gasform angewendet werden können.

Einzelne Daten von Sensibilisation waren bald bekannt und zwar zunächst beim Jodsilber. Das Jodsilber zeigt nämlich eine auffallend verschiedene Empfindlichkeit gegen Entwickler, je nachdem es mit überschüssigem Jodkalium oder mit überschüssigem Silbernitrat gefällt ist; auch wenn in beiden Fällen gut gewaschen wird, ist das letztere empfindlicher.

Allerdings gibt auch reines Jodsilber, durch Jodiren von versilberten Glasspiegeln hergestellt, ein mit Pyrogallol- und Silbernitrat entwickelungsfähiges Bild, ebenso wie Jodsilber auf Papier, welches mit überschüssigem Jodkalium präparirt und gewaschen wird (Carey Lea).

Aber es ist die Lichtempfindlichkeit des so erzeugten Jodsilbers gering, wie schon daraus hervorgeht, dass man am Lichte Jodsilber-Collodionplatten mit überschüssigem Jodkalium herstellen kann, welche erst vor dem Gebrauch mit Silbernitrat sensibilisirt werden[2]).

Jodsilber bei Gegenwart von Jodkalium belichtet, gibt gar kein entwickelungsfähiges Bild und nach dem Auswaschen des Jodkaliums entsteht das Bild so langsam, dass manche Forscher es als ganz unempfindlich oder nicht nachweislich empfindlich bezeichneten (H. W. Vogel, Schnauss u. A.), während Reissig[3]) und Carey Lea[4]) nachwiesen, dass dasselbe ein mit Eisenvitriol und Silbernitrat entwickelungsfähiges Bild gibt, wenn auch in viel längerer Zeit als das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte [darauf beruht die nunmehr fallen gelassene Schnauss'sche Eintheilung[5]) des Jodsilbers in die „empfindliche und die unempfindliche Modification" oder $+ AgJ$ und $- AgJ$].

---

1) Compt. rendus. Juli 1843. Bd. 17, No. 4. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 89, S. 360.

2) Ein etwa entstandenes Lichtbild auf Jodsilber verschwindet bei Gegenwart von Jodkalium rasch (vergl. auch S. 50 über das Zurückgehen des latenten Lichtbildes).

3) Phot. Corresp. 1866. S. 109, aus Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wissensch.

4) Ebendaselbst.

5) Archiv der Pharmacie. Bd. 74. Phot. Corresp. 1866. S. 29. Ferner: Phot. Archiv. 1860. S. 115 und 125. Archiv. 1870. S. 274.

Poitevin[1]) setzte 1863 dem „unempfindlichen", d. h. mit einem Ueberschuss von löslichem Jodid präparirten und gewaschenen, Jodsilber organische Substanzen zu. Er versuchte u. A. Säuren, Gummi, Albumin, Gelatine, Zucker, Honig, Lösungen von Harz in Alkohol, Terpentinöl, Salicin, Alloxatin, aber keines davon gab ihm Empfindlichkeit. Anders verhält sich nach seinen Versuchen das Tannin; dieses gibt, ebenso wie Silbernitrat, dem Jodsilber seine volle Empfindlichkeit; es ist demnach als Sensibilisator anzusehen. Poitevin fand, dass in ähnlicher Weise, wie Tannin, auch das schwefelsaure Eisenoxydul und Gallussäure wirken. Er betonte die reducirende Wirkung dieser Substanzen und gründete auf diese Thatsache ein Trockenverfahren, welches darin bestand, dass eine Jodsilber-Collodionplatte mit überschüssiger Jodkaliumlösung behandelt wurde, wobei sie ihre Empfindlichkeit verlor; nach dem Uebergiessen mit einer 5proc. Tanninlösung aber wurde sie wieder sensibilisirt und konnte nach der Belichtung mit Eisen- und Silbernitrat hervorgerufen werden.

H. W. Vogel fasste den Begriff der Sensibilisatoren als Mittel zur Beförderung der Absorption von Jod, Brom und Chlor zuerst scharf und präcise auf, hatte aber Prioritäts-Anfechtungen von Poitevin zu erleiden, welcher allerdings den Satz in ähnlicher aber unklarer Weise ausgesprochen hatte[2]).

Nach Carey Lea[3]) soll es bei den Sensibilisatoren weniger auf die Verwandtschaft zum Jod als zum Sauerstoff ankommen; er meinte, die chemischen Sensibilisatoren müssen Reductionsmittel sein. Dieser Ansicht trat H. W. Vogel energisch entgegen[4]), weil z. B. Silbernitrat oxydirend wirke und doch ein ausgezeichneter Sensibilisator sei, offenbar weil es stark Jod absorbirt.

Die sogenannten Sensibilisatoren erhöhen nicht nur die „photochemische", sondern auch die „photographische" Empfindlichkeit (H. W. Vogel) und letztere wollen wir hier ins Auge fassen.

Die Weise, in welcher die Absorption von Jod etc. durch den Sensibilitator vor sich geht, variirt von Fall zu Fall.

Bei Gegenwart von Silbernitrat, also im sogen. nassen Collodionprocess, findet nach H. W. Vogel, Abney[5]), Reisig[6]) u. A. folgender Process statt:

I. $12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J$,

II. $6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$.

---

1) Bull. Soc. franç. S. 306. Phot. Archiv. 1867. S. 66.

2) Vogel's Lehrbuch der Photographie. Phot. Mitth.

3) Beiblätter zu Poggendorff's Annal. Phys. 1877. Bd. I, S. 463. Phot. Mitth. Bd. 14, S. 142.

4) Phot. Mitth. Bd. 14, S. 142.

5) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 3.

6) Phot. Corresp. 1867. S. 149.

Also entsteht bei der Belichtung Silbersubjodid, Salpetersäure, jodsaures Silber (Silberjodat) und frisches Jodsilber.

Jodsilber unter schwefligsaurem Natron (Natriumsulfit) gibt nach H. W. Vogel im Lichte den hypothetischen Process:

$$12\,AgJ + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 6\,HJ + 3\,Na_2SO_4.$$

Das unter Natriumsulfit entstandene Lichtbild hat somit eine andere Zusammensetzung als das unter Silbernitrat entstandene.

Nach H. W. Vogel wird das unter einer Silbernitrat-Lösung entstandene unsichtbare Jodsilber-Bild (auf Collodion) sowohl durch Jodkalium-Lösung (1 Procent während 25 Minuten), als durch gelbes Blutlaugensalz vernichtet; das unter reiner Silbernitrat-Lösung entstandene Bromjodsilber-Bild wird durch die genannten Agentien nur geschwächt; das unter gelbem Blutlaugensalz entstandene Jodsilber-Bild wird weder durch Jodkalium noch gelbes Blutlaugensalz zerstört; das bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen (z. B. in alten Negativ-Silberbädern enthalten) entstandene Jodsilber-Bild wird durch Jodkalium-Lösung nicht zerstört[1]).

Aus allem geht hervor, dass die Sensibilisatoren nicht gleichartig wirken und Bilder von verschiedenem Verhalten geben.

Unter den Sensibilisatoren wirkt besonders kräftig das Silbernitrat. Eine concentrirte Silbernitrat-Lösung (etwa 1:10) steigert die Lichtempfindlichkeit des Chlor-, Brom- und namentlich des Jodsilbers, sowohl im nassen Collodion- als im trockenen Emulsions-Process. Die latente Lichtwirkung auf Jodsilber wird durch freies Silbernitrat enorm gesteigert; viel weniger bei Bromsilber. Silbernitrat steigert auch bei Chlorsilber die directe Lichtwirkung bedeutend. Beim gewöhnlichen nassen Negativ-Process macht man davon Gebrauch, indem man Jod-Bromsilber unter Silbernitrat belichtet; Abspülen des Silbernitrates macht die Platte unempfindlicher, obschon noch ganz kleine Mengen von Silbernitrat die Lichtwirkung wesentlich beschleunigen. Vogel erklärt diese Wirkung aus der grossen Verwandtschaft vom Silbernitrat zum Brom und Jod, welche die Zerspaltung im Licht sehr befördert. Das Silbernitrat ist ein stärkerer Sensibilisator als alle organischen Sensibilisatoren; die moderne alkalische Entwickelung gestattet aber auch mit Trockenplatten ohne überschüssiges Silbernitrat augenblickliche Aufnahmen. Uebrigens übt auch das Silbernitrat trotz seiner Farblosigkeit einen Einfluss auf die Farbenempfindlichkeit aus; es erhöht nämlich die Empfindlichkeit für die stark brechbaren Strahlen (Blau, Violett), weil nasse Jod- und Bromsilberschichten kräftiger die blauen Strahlen absorbiren als trockene (Vogel).

Als Sensibilisatoren wirken folgende Verbindungen:

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Brechweinstein, Zinnsalz, schwefligsaures Natron, salpetrigsaures Natron und Soda, Aetzkali, arsenigsaures Natron, Tannin, Pyrogallol, gelbes Blutlaugensalz, welche nicht nur in

1) Phot. Corresp. 1871. S. 239.

Berührung mit Jodsilber dessen directe raschere Schwärzung im Lichte veranlassen, sondern auch die Entwickelungsfähigkeit vermehren. Damit überzogene trockene Jodsilber-Collodion-Platten geben beim Entwickeln (mit Eisenvitriol, Citronensäure und Silbernitrat) intensivere, kräftigere Negative. Wie Vogel[1]) gezeigt hat, absorbiren alle diese Körper energisch Jod.

Alle die erwähnten Sensibilisatoren steigern die Total-Empfindlichkeit gegen weisses Licht. Als gebräuchliche Sensibilisatoren für Jod- und Jodbrom-Collodion sind zu erwähnen: Albumin, Gelatine etc. (s. Collodion-Trocken-Verfahren); für Bromsilbergelatine: Natriumcarbonat, Silbernitrat (s. Gelatine-Process).

Die Wirkung der Sensibilisatoren erscheint noch verwickelter, wenn man ihren Einfluss auf die Farben-Empfindlichkeit berücksichtigt.

Der Zusatz eines Farbstoffes zu einer trockenen Bromsilber-Collodion-Platte steigert die Empfindlichkeit des Bromsilbers für jene Spectralfarben, welche der Farbstoff absorbirt. Auf diese Weise wird das Bromsilber für Farben stark empfindlich gemacht, für welche es sonst keine oder nur eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit besitzt. Solche Körper nennt man optische Sensibilisatoren oder Farbensensibilisatoren. Manche Verbindungen aber zeigen die Eigenschaft, dass sie durch chemische Wirkung die Zersetzung durch das Licht beschleunigen; hierher gehören die Körper, welche Jod und Brom chemisch binden, also den Zerfall des Silbersubjodids etc. in Silber und Jod begünstigen. Solche Verbindungen nennt man chemische Sensibilisatoren.

Es ist eigenthümlich, dass gewaschenes Jodsilber (mit Silbernitrat-Ueberschuss gefällt) durch sogen. chemische Sensibilisatoren bedeutend lichtempfindlicher wird, so dass die günstige Wirkung derselben nicht angezweifelt werden kann. Bei Bromsilber ist dies nicht der Fall. Da bewirken Sensibilisatoren, wie Tannin, Pyrogallol und Morphin, oft sogar eine Verschlechterung der Schicht statt einer Verbesserung. Es ist dies aber nur bei Bromsilber, welches mit Silberüberschuss präparirt ist, bemerklich (vielleicht weil das Tannin auf $AgNO_3$ zersetzend wirkt und dann ein schwächerer Sensibilisator an Stelle des stärkeren tritt). Dagegen ist die Wirkung des Sensibilisators auf Bromsilber, in welchem das überschüssige Silbernitrat durch Chlorcalcium abgesättigt ist, sehr deutlich bemerkbar; die Bilder werden (mit alkalischer Entwickelung) viel kräftiger und reiner (s. u.).

Tannin wird häufig als Präservativ von Bromsilber- oder Jodbromsilber-Trockenplatten auf Collodion benützt. Das Tannin-Trockenverfahren (von Russell entdeckt) hat allgemeine Anerkennung gefunden. Auch als Präservativ zu Emulsionen wurde Tannin benützt. Es vermehrt die Empfindlichkeit der Bromjodsilber-Trockenplatten für Violett, keineswegs aber für Blau und Grün (H. W. Vogel).

---

1) Poggendorff's Annal. Bd. 195, S. 518. Phot. Corresp. Bd. 3, S. 63; Bd. 8, S. 182.



Gelatine ist ein Sensibilisator für Jod-, Brom- und Chlorsilber, wie man durch Ueberziehen von Collodion-Trockenplatten mit Gelatine nachweisen kann. Der Grund der hohen Empfindlichkeit von Gelatine-Emulsionen scheint allerdings hauptsächlich der Entstehung einer besonders bestimmten Bromsilber-Modification zuzuschreiben zu sein (s. Bromsilbergelatine-Emulsion).

Morphin steigert die Empfindlichkeit der silbernitrathaltigen Bromsilber-Collodion-Platten nicht, ja die Morphinplatten erschienen eher etwas weniger empfindlich als reines Bromsilber. Mehrere Tage alte Morphinplatten zeigen sich sehr merklich weniger empfindlich, als reine Bromplatten (Vogel, Mitth. XII, 231). Enthält aber das Bromsilber nur eine Spur BrK oder $CaCl_2$, welches das freie Silbernitrat entfernt, so zeigt sich die sensibilisirende Wirkung des Morphins (H. W. Vogel[1]).

Salicin steigert die Empfindlichkeit des trockenen Bromsilbers für das gelbe und rothe Licht (Carey Lea[2]). Es wurde als „Präservativ" für Trockenplatten verwendet.

Ein geringer Harzzusatz (Colophonium, Schellack etc.) sensibilisirt sowohl Brom- als Jodsilber. Nach Abney[3]) sowie H. C. Vogel und Lohse[4]) steigert er die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Roth und Gelb; jedoch ist dieser Effect nur sehr gering. Im Collodion-Trockenprocess wurden früher häufig Harze zugesetzt[5]).

Bei fast allen Sensibilisatoren ist die optische Absorption im Spiele. Silberlösung sensibilisirt deshalb so kräftig, weil nasse Jod- und Bromsilberschichten kräftiger die blauen Strahlen absorbiren als trockene.

Pyrogallol ist dagegen im trockenen Zustande ein besserer Sensibilisator als in Lösung, weil es in letzterer Form die chemischen Strahlen durchlässt; es muss also hier zur chemischen Wirkung auch die optische kommen, um eine günstige Wirkung zu erzielen[6]).

Auf viele Substanzen, namentlich Silberverbindungen, wirken so ziemlich alle Theile des Spectrums ein, am stärksten aber jene Strahlen, welche am stärksten absorbirt werden.

Die zersetzende Wirkung des Sonnenspectrums auf Verbindungen, z. B. Bromsilber, kann aber dadurch merklich gesteigert werden, dass man denselben Farbstoffe zusetzt; die Empfindlichkeit des Bromsilbers wird dann für jene Strahlen gesteigert, welche von dem beigemengten Farbstoffe absorbirt werden (der Farbstoff braucht dabei gar keine chemische Zersetzung zu erleiden). Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen. Diese Entdeckung H. W. Vogel's führte zur orthochromatischen Photographie. Nicht alle Farbstoffe sind Sensibilisatoren, sondern nur gewisse Gruppen derselben zeigen eine kräftige

---

1) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 30. Poggendorff's Annal. Bd. 153, S. 228. Phot. Corresp. Bd. 11, S. 202.

2) Fortschritte der Physik. 1874. S. 597.

3) Poggendorff's Annal. Bd. 169, S. 297.

4) Ebendaselbst.

5) S. Capitel: Trocken-Verfahren.

6) Phot. Mitth. Bd. 9, S. 133. Poggendorff's Annal. Bd. 153, S. 228.

Wirkung, z. B. die Gruppe des Fluoresceïn- und Eosinfarben (Eosin, Erythrosin, Rose bengal, Rhodamin etc.), gewisse Chinolinfarben, (Cyanin, Chinolinroth, H. W. Vogel, Acridinfarben (Eder und Valenta), Cocollin, Anilinroth, Naphthalinroth, Chlorophyll etc.; viele Farbstoffe zeigen nur eine sehr schwache sensibilisirende Wirkung, manche derselben gar keine. Ferner ist zu beachten, dass jedem Farbstoffe nur in einer bestimmten Concentration eine günstige Wirkung als Sensibilisator zukommt; zu starke Farbstoffzusätze drücken die Gesammtempfindlichkeit der photographischen Platte stark herab, ohne dass die relative Farbenempfindlichkeit gewinnen würde, ja letztere wird sogar geschädigt; bei zu geringem Farbstoffgehalt ist die Wirkung des Farbstoffs unbedeutend. Ueber diesen Gegenstand wurde bereits auf Seite 251 des I. Bandes, Erste Abth., sowie im III. Bande dieses Werkes berichtet (vergl. auch diesen Band, weiter unten).

An dieser Stelle soll nur auf die vermuthlichen Ursachen hingewiesen werden, welche veranlassen, dass manche Farbstoffe sensibilisirend auf Brom- und Chlorsilber wirken.

Sobald ein Farbstoff auf Bromsilber oder Chlorsilber etc. aber überhaupt sensibilisirend wirkt, gehorcht er der Absorptionsregel, d. h. das Maximum der sensibilisirenden Wirkung des Farbstoffes auf der photographischen Platte entspricht dem Absorptionsbande des Farbstoffes, jedoch fallen beide Maxima nicht genau zusammen, sondern das Sensibilisirungsmaximum ist etwas gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, wie bereits H. W. Vogel erkannte und Eder durch spectrographische Messungen genauer feststellte, indem er angab, dass diese Verschiebung bei verschiedenen Farbstoffen verschieden ist und z. B. von 16 bis 27 Milliontel Millimeter der Wellenlängen des Lichtes an den betreffenden Maximas beträgt[1]).

Eder erklärt diese Erscheinung dadurch, dass bei Farben-Sensibilisatoren die Absorption des gefärbten Bromsilbers in Betracht kommt; das Sensibilisirungsmaximum entspricht sehr annähernd dem Absorptionsmaximum des gefärbten Bromsilbers, welch letzteres stets weiter gegen Roth zu verschoben ist, als das Absorptionsmaximum des reinen Farbstoffs oder der damit gefärbten Gelatine.

Eine andere Theorie zur Erklärung der Differenzen zwischen Absorptions- und Sensibilisirungsmaximum gab E. Wiedemann[2]). Er geht von der bekannten Annahme aus, dass bei der Absorption eines Lichtstrahles die Amplitude der Schwingungen im absorbirenden Molecul auf Kosten derjenigen im einfallenden Lichtstrahl vergrössert wird. Die in diesen Schwingungen vorhandene Energie wird dann in Wärme (oder

1) S. Eder, Sitzber. d. Acad. d. Wissensch. in Wien (auch Bd. III dieses Werkes).
2) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1890. S. 219.

chemische Arbeit) verwandelt. Diese Vorgänge können als eine Art Dämpfung aufgefasst werden. Ist d die Amplitude des einfallenden Lichtes, α eine dem Absorptionscoëfficienten entsprechende Grösse, β eine Grösse, welche die Dämpfung misst, so ist die Amplitude δ in den absorbirenden Theilchen zur Zeit t nach Beginn des Versuches, wenn C eine Constante ist.

$$\delta = C\frac{\alpha d}{\beta}\left(1 - e^{-\beta t}\right).$$

Die grösste Amplitude, welche überhaupt entstehen kann, ist

$$D = C\frac{\alpha \delta}{\beta}.$$

Ist ein Körper durch einfallendes Licht zersetzbar, so tritt Zersetzung ein, wenn in Folge der Absorption die Amplitude δ im Molecul eine bestimmte Grösse erreicht hat, bleibt der Maximalwerth von δ d. h. D unter einer bestimmten Grösse, so kann überhaupt keine Zersetzung stattfinden. Der Werth von D hängt aber einmal von α und dann von β ab; ist $\alpha = 0$, d. h. ist die Absorption Null, so ist auch $D = 0$, also die chemische Wirkung Null; ist β sehr gross, findet also die Umwandlung der Bewegung innerhalb des Moleculs sehr schnell statt, so zeigt sich trotz starker Absorption keine Zersetzung. Nun ist β wahrscheinlich für die Stellen der stärksten Absorption am grössten, daher kann, wenn wir mit der betreffenden Substanz eine Platte sensibilisiren, sehr wohl für einfallende Strahlen, die diesem Maximum entsprechen, nicht das Maximum der Empfindlichkeit (Sensibilisirungsmaximum) eintreten, sondern für eine benachbarte. (Nach unserer Anschauung ist das Maximum der Sensibilisirung stets mit dem Maximum der Absorption im gefärbten Bromsilbermolecul identisch; dagegen tritt im Vergleiche zum Absorptionsmaximum der reinen Farbstoffe eine Verschiebung des Sensibilisirungsmaximums nach Roth zu ein, weil auch das Absorptionsmaximum des gefärbten Bromsilbers sich im selben Sinne verschiebt. Eder.)

Es ist bemerkenswerth, dass Bromsilber in Form von Collodion-Emulsion ziemlich leicht durch Farbstoffe zu sensibilisiren ist, (namentlich von Eosinfarben, Fluoresceïn etc. bei Gegenwart von Spuren von Silbernitrat); weniger intensiv treten die Sensibilisirungsmaxima bei Bromsilbergelatine-Platten hervor; Chlorsilber und Chlorbromsilber-Emulsionen sind besonders leicht zu sensibilisiren, auch in Form von Gelatine-Emulsion, worauf Eder zuerst aufmerksam machte. Baron Hübl zeigte (in Uebereinstimmung mit der früheren Publication Eder's), dass z. B. Chlorbromcollodion-Emulsion durch Cyanin weit besser sensibilisirt wird, als reines Bromsilbercollodion. Es ist bemerkenswerth, dass sich Jodsilber sowohl im Collodion- als Gelatine-Emulsionsverfahren durch Farbstoffe nur sehr schlecht sensibilisiren lässt; so z. B. stören einige Procent Jodsilber in Bromsilbergelatine-Emulsion bereits die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe und dasselbe tritt im nassen Collodion-Verfahren ein, sobald man an Stelle des eosinhaltigen Bromsalzcollodions ein Gemisch von Jod- und Bromsalzcollodion verwendet.

Es drängt sich uns die Frage auf: Welche Farbstoffe sind Sensibilisatoren? Nach Eder müssen die Farbstoffe 1. das Bromsilberkorn

selbst färben und 2. sie müssen in trockenem Zustande (oder richtiger in gefärbtem Bromsilber) auch in bedeutender Verdünnung ein intensives Band im Absorptionsspectrum geben. Fluorescenz-Erscheinungen haben keinen Einfluss auf die sensibilisirende Wirkung, ebenso wenig wie die Lichtechtheit oder Unechtheit der Farbstoffe (Eder).

IV. Physikalische Ursachen, welche das Entstehen eines entwickelungsfähigen latenten Bildes bewirken. Druck-Bilder.

Es ist bekannt, dass ausser Licht noch andere Kräfte, wie Elektricität und Wärme, auf photographische Platten eine unsichtbare Wirkung äussern können, welche durch die sogen. photographischen Hervorrufungs-Lösungen ähnlich wie Lichtbilder sichtbar gemacht werden können (vergl. Thermographie und Electrographie Bd. I dieses Werkes).

Ausser Licht, Wärme und Elektricität kann auch blosser mechanischer Druck denselben Effect machen, d. h. es existirt eine Art entwickelungsfähiger Bilder, welche ohne chemische Veränderung der Grundsubstanz zum Vorschein gebracht werden können.

Ueber die Hauchbilder wurde schon abgehandelt (Bd. I).

Bei jenen photographischen Negativ-Processen, bei welchen das Lichtbild „physikalisch entwickelt“ wird, ist es nachgewiesen, dass eine physikalische Action des Lichtes oder eine physikalische Wirkung anderer Art, z. B. mechanischer Druck, genügt, um ein entwicklungsfähiges Bild zu geben; allerdings kann derselbe Effect auch durch eine rein chemische Zersetzung (im Licht oder ohne dasselbe) erzielt werden. Oft mögen Fälle vorkommen, in welchen beide Wirkungen nebeneinander laufen.

Dagegen muss bei jenen Negativ-Processen, bei welchen das Lichtbild „chemisch entwickelt“ wird, in allen bis jetzt beobachteten Fällen eine chemische Lichtwirkung vorausgegangen sein.

Die Entwickelung einer nassen Jod-Collodionplatte und dergl. beruht darauf, dass die belichteten Stellen das pulverige metallische Silber (aus $FeSO_4 + AgNO_3$) anziehen.

Diese Anziehung von Niederschlägen kann auch in Folge einer mechanischen oder physikalischen molecularen Veränderung vor sich gehen. Z. B.: Lagert sich ein entstehender Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia oder Weinstein an den Wandungen eines Becherglases insbesondere dort ab, wo man mit einem Glasstab reibt.

Wenn man eine reine Glasplatte mit dem warmen Finger berührt[1]), mit einem reinen Glasstab darauf schreibt[2]) oder stellenweise mit Flusssäure[3])

1) Hardwich, Manual der photogr. Chemie. 1863. S. 50.
2) H. W. Vogel, Phot. Monatshefte. Sept. 1862.
3) Liesegang, Phot. Archiv. Phot. News. 1875. S. 546.

ätzt, dann mit Jodcollodion überzieht, silbert und mit Eisenvitriol entwickelt, so bringt dieser ein entschiedenes Bild hervor, ohne dass das Licht gewirkt hätte. Deshalb erscheinen oft allerlei Fehler (Bildspuren früherer Matrizen etc.) auf schlecht gereinigten Platten.

Carey Lea zeigte, dass Jodsilber im nassen Collodion-Verfahren durch einen mässigen Druck in solcher Weise beeinflusst wird, dass die gedrückte Stelle dann bei der physikalischen Entwickelung (Eisenvitriol und saure Silberlösung) ausgeschiedenes Silbermetall anzieht, gerade so, als ob es zuvor belichtet worden wäre[1]). Bei der Wiederholung gelangen dem Verfasser diese Versuche nicht nur beim Jodsilber, sondern auch beim Bromsilber im nassen Collodion-Verfahren und zwar nach einem ganz leichten Druck mit einem Glaskörper. Auch Aimé Girard bestätigte diese Angabe und fand, dass verschiedene Collodion-Trockenplatten (Tannin, Eiweiss) gleichfalls Druckbilder, aber schwächer, geben[2]).

Trockene Platten (Gelatine- oder Collodion-Emulsion) einem mässigen Druck ausgesetzt und mit einem chemischen Entwickler (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) übergossen, geben nicht ein Bild der gepressten Stelle. Während also durch schwachen mechanischen Druck auf Bromsilber (ohne Lichteinwirkung) mit physikalischer Entwickelung Bilder erhalten werden können, liefert die chemische Entwickelung keine derartige, durch schwachen mechanischen Druck erzeugte Bilder.

Schreibt man aber mit Elfenbein-, Gold-, Silber-Griffel (mit stumpfer Spitze) mit ziemlich starkem Druck auf eine nicht belichtete Bromsilbergelatine-Platte und entwickelt sie dann, so werden die beschriebenen Stellen im Entwickler schwarz, als ob sie belichtet worden wären. Es wirkt also ein starker Druck auf Bromsilber mit Hervorrufung ähnlich wie Licht. Wird der Druck enorm gesteigert, so können die Silberhaloïdsalze (*AgCl*, *AgBr*, *AgJ*) sogar eine directe Schwärzung erleiden, auch wenn man keine Entwickler anwendet. Dies bewies Carey Lea, welcher *AgCl*, *AgBr* und *AgJ* zwischen Platinplatten einem Druck von 500 Metercentnern pro Quadratzoll aussetzte und eine Schwärzung der Silbersalze constatirt (Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1893. S. 272).

Einen interessanten Versuch beschrieb Warnerke[3]). Er schrieb auf eine Gelatineplatte mit einem Elfenbeingriffel, ohne die Schicht zu zerkratzen; dann belichtete er, und nach dem Belichten schrieb er in gleicher Weise ein anderes Wort.

---

1) Silliman's Americ. Journ. (2.) Bd. 42, S. 198. Phot. Archiv. 1866. S. 111.

2) Phot. Archiv. 1866. S. 161.

3) Phot. Archiv. 1881. S. 120. Vergl. auch Abney, Phot. News. 1883. S. 369 und 381, welcher findet, dass stark gedrücktes Bromsilber sich gleich einem belichteten im Entwickler schwärzt.

Beim Entwickeln erschienen die vor dem Belichten geschriebenen Zeichen hell auf dunklem Grunde, die nach der Belichtung geschriebenen kommen zum Theil gar nicht, zum Theil dunkler als der Grund. Daraus folgert Warnerke, dass nicht etwa durch den Druck der Entwickler verhindert ist, so rasch zu wirken, wie auf die anderen Theile; es sei also die Empfindlichkeit des Bromsilbers durch das Zusammendrücken vermindert worden. Durch Aufquellen der Schicht im Wasser wird sie aber wieder hergestellt (Abney).

Die Thatsache, dass eine rein mechanische Wirkung in ähnlicher Weise wie eine Lichtwirkung entwickelungsfähige Bilder erzeugen kann, führte auf die Idee, dass auch das Licht bei den photographischen Processen mit „Hervorrufung" nur physikalisch (nicht chemisch) wirke.

Diese Theorie hatte zuerst Moser bei seinen Erklärungs-Versuchen des Daguerreotypie-Processes aufgestellt (vergl. Theorie der Daguerreotypie, weiter unten). Für den nassen Collodion-Process und andere Methoden mit „physikalischer Entwickelung" wies insbesondere Carey Lea durch zahlreiche Versuche nach, dass das entstehende Bild entweder ausschliesslich oder zum Theil einer physikalischen Veränderung des Jodsilbers zuzuschreiben sei[1]).

Zunächst wies Carey Lea nach, dass das mit überschüssigem Jodkalium auf Papier oder Collodion hergestellte Jodsilber, sowie das durch Jodiren (mit Jodtinctur) von Silberspiegeln auf mattem Glas hergestellte reine Jodsilber (selbst nach langer Zeit) keine nachweisliche chemische Zersetzung erfährt (s. Seite 33), aber dennoch eine physikalische Aenderung erleidet (vergl. die übereinstimmenden Angaben Bd. I, Erste Abth., S. 157). Es entsteht nämlich in einigen Secunden ein Lichtbild, welches mit Eisenvitriol und Silbernitrat-Lösung hervorgerufen werden kann, und welches beim Liegen der Platte im Finstern in 1 bis 2 Tagen verschwindet, was Lea als besondere Stütze der „physikalischen Theorie" betrachtet[2]) und in der That bei einem rein photochemischen nicht so auffallend auftritt (vergl. „Zurückgehen des Bildes", weiter unten).

Auf reinem Jodsilber (ohne Silbernitrat-Ueberschuss, oder durch Jodiren von Silberspiegeln dargestellt) kann das latente Bild nicht mit Jodkalium zerstört werden; wohl aber auf Jodsilber, welches unter Silbernitrat belichtet worden war (Reissig[3]) — ein Beweis, dass im ersteren Fall das latente Bild bloss einer Aenderung des molecularen Zustandes, im zweiten Fall einer chemischen Reduction von AgJ zu Ag_2J zuzuschreiben ist, ohne dass daneben ein entwickelungsfähiges latentes Bild entstanden wäre.

---

1) Phot. Archiv. 1865. S. 271 und 289; 1866. S. 73, 107, 109, 133, 135, 157, 159, 223; 1867. S. 50.

2) Carey Lea exponirte eine Jodsilberplatte 3 Stunden dem Sonnenlichte, liess sie im Dunkeln über Nacht liegen und erhielt dann in 2 Secunden darauf ein neues Bild. „Wie kommt es", frägt Lea, „dass ein Theil des Jodsilbers, nachdem ihn 3stündige Belichtung unverändert gelassen, am nächsten Tage durch eine Belichtung von 2 Secunden zersetzt wird?" (Phot. Arch. 1866. S. 159).

3) Phot. Corr. 1867. Phot. Archiv. 1867. S. 302. Hierzu muss bemerkt werden, dass nach Carey Lea (Phot. Archiv. 1866. S. 133, 135) das latente Lichtbild auf reinem Jodsilber (jodirten Glasspiegeln) durch Jodkalium, verdünnte Salpetersäure oder salpetersaure Quecksilberoxyd-Lösung gerade so zerstört wird, wie das Bild auf einer nassen Collodionplatte; aber gerade dem widerspricht Reissig, welcher die oben erwähnten charakteristischen Unterschiede fand.



Eine Taupenot- oder Fothergill-Collodion-Trockenplatte nach dem Belichten mit Fixirnatron fixirt und dann sofort oder mehrere Tage später bei vollem Tageslichte mit Pyro und Silber entwickelt gibt nach Young (1858[1]), Davanne und Bayard (1859[2]), Fothergill[3]), Hardwich[4]) das vollständige Bild.

Dagegen soll nach Davanne das entwickelungsfähige Bild verschwinden, wenn man es nach dem Belichten und Fixiren noch mit Salpetersäure behandelt.

Eine nasse Jod-Collodionplatte gesilbert, in der Camera exponirt, mit Fixirnatron fixirt, dann erst mit Eisenvitriol und Silbernitrat behandelt, gibt ein deutliches Bild (Carey Lea[5]); eine nasse Collodion-Platte, gesilbert, exponirt, mit salpetersaurer Quecksilberoxyd-Lösung behandelt, gibt sowohl metallisches Silber als Jodsilber ab, trotzdem gibt Eisenvitriol und Silbernitrat ein Bild (Lea).

Wird eine nasse Jod-Collodion-Platte exponirt und mit Eisenvitriol und Silbernitrat entwickelt, das Bild dann (vor dem Fixiren) mit salpetersaurer Quecksilberoxyd-Lösung oder Salpetersäure zerstört, so bringt derselbe Entwickler hinterher noch dasselbe Bild hervor (Carey Lea). Behandelt man ein entwickeltes und fixirtes Collodion-Negativ nach einander mit Salpetersäure und Cyankalium[6]) oder mit Kupferchlorid und hierauf mit Fixirnatron[7]), so wird jede sichtbare Bildspur zerstört. Wird das gewaschene Häutchen aber mit Pyro und Silbernitrat übergossen, so entwickelt sich wieder das Bild.

Davanne[8]) und mit ihm viele Andere erklären Young's Experiment dadurch, dass im Lichte Silbersubjodid entsteht, welches in Fixirnatron schon löslich ist und später unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt wird; das letztere bildet Attractionspunkte für das pulverige Silber des Entwicklers. Wenn aber auch die letzten Reste metallisches Silber oder Silbersubjodid durch Quecksilberoxydsalze, Cyankalium etc. zerstört sind und doch ein Bild durch Attraction sich entwickelt, so bleibt wohl keine andere Erklärung, als eine physikalische Aenderung der Collodion-Schicht durch Anlagerung und Wieder-Auflösung von Silberpulver.

Später musste Carey Lea's Theorie der Gewalt der Russel'schen Experimente mit alkalischer Entwickelung weichen. Wenn schon im nassen Collodion-Verfahren das latente Bild jedenfalls ein chemischer (sei es nun neben einem oder ohne einen secundären physikalischen) Lichteindruck ist, welcher die Anziehung des pulverigen Silbers verursacht, so ist dies um so mehr beim Emulsions-Verfahren mit chemischer Entwickelung (Eisenoxalat oder Pyrogallus) der Fall. Denn das Jod-, Brom- oder Chlorsilber, welches durch chemische Reagentien reducirt wird, muss seiner chemischen

1) Bull. de la Soc. franç. 1859. Jan. Lumière. 1859. S. 57. Helios. 1870. Bd. 1, S. 37.

2) Bulletin de la Soc. franç. 1859. Mars. Lumière. 1859. S. 57. Helios. 1870. Bd. 1, S. 37.

3) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 177.

4) Hardwich's Manual d. photogr. Chemie. 1863. S. 41.

5) Phot. Archiv. 1866. S. 73. Monckhoven gelang das Experiment nicht (Phot. Corresp. 1866. S. 67).

6) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 195; aus Brit. Journ. of Phot.

7) Smith, Moniteur de la Phot. 1879. Nr. 18. Bull. Assoc. Belge Phot. Bd. 6, S. 227.

8) Phot. Archiv 1863. S. 76. Phot. Corresp. 1866. S. 67.

Natur nach ein Anderes sein als dasjenige, welches nicht reducirt wird. Dazu kommt die Beständigkeit des latenten Bildes in diesem Falle und die Eigenschaft desselben durch Brom, Jod, Chlor etc. zerstört zu werden, das ist durch Processe, welche einer Brom-Abspaltung entgegengesetzt wirken, während alle Mittel, welche die Abspaltung befördern, auch die Lichtempfindlichkeit erhöhen.

Dass Jodsilber mit Jodkalium-Ueberschuss gefällt auch ein chemisches latentes Lichtbild aufnehmen kann, beweist die Thatsache, dass solche Emulsion nach langer Belichtung ein Bild mit alkalischem Pyro-Entwickler gibt. Vergl. S. 33.

Ueber die Erscheinungen, welche für eine chemische Zersetzung im Lichte sprechen s. S. 31.

DRITTES CAPITEL.

VORGÄNGE WÄHREND DER ENTWICKELUNG UND MIKROSKOPISCHE MESSUNGEN AN NEGATIVEN.

I. Wirkungsweise des Entwicklers.

Die Wirkungsweise von alkalischem Pyrogallol-, Eisenoxalat-Entwickler oder anderen chemischen Entwicklern auf belichtetes Bromsilber etc., erklärt sich einfach dadurch, dass im Lichte Silbersubbromid etc. entsteht, welches leichter reducirbar ist, als das unveränderte normale Bromid (vergl. S. 32). Oder man nimmt mit Schultz-Sellack an, Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Licht in einen Dissociations-Zustand (Dissociations-Spannung) versetzt, in welchem sie leichter von Reductionsmitteln zersetzt werden[1]), jedoch ist erstere Annahme die wahrscheinlichere und mit den photochemischen Thatsachen besser übereinstimmende.

Schwerer ist die eigenthümliche Anziehungskraft des belichteten Jod-, Brom- und Chlorsilbers für Quecksilberdampf oder pulverig aus wässerigen Lösungen sich ausscheidendes metallisches Silber oder Quecksilber. Die Schwierigkeit bleibt dieselbe, ob man die Entstehung von Silbersubjodid oder metallischem Silber annimmt.

Der Umstand, dass metallische Striche (z. B. von Silbermetall auf Papier[2]) auch ohne Lichtwirkung mit saurem Eisenvitriol und Silbernitrat-Entwickler (wie er im nassen Collodionverfahren gebräuchlich ist) sichtbar werden, sowie das unbegrenzte Wachsen der Silberkörner unter dem Einflusse des Entwicklers, führten Lermontoff[3]) auf die Vermuthung, dass hier eine galvanische Reduction des Silbers aus dem Silbernitrate vorliege. Beim Begiessen der Platte mit Eisenvitriol und Silbernitrat können sich in der That moleculare galvanische Elemente bilden, aus Theilchen von Eisenvitriol, Silbernitrat und metallischem Silber.

---

1) Poggend. Annal. Phys. Bd. 143, S. 439. Bericht d. Chem. Gesellsch. Berlin. 1871. S. 161 und 343. Jahresber. f. Chemie. 1871. S. 182.

2) Davanne's Beobachtung.

3) Journ. d. phys. Gesellsch. in St. Petersburg. IX, 1877. Beiblätter zu den Annal. d. Physik u. Chemie. 1878. S. 38.

Lermontoff bewies, dass diese Bestandtheile ein galvanisches Element geben [1]).

Lermontoff[2]) machte ferner auf einer Glasplatte Zeichen mit Bleistift, Platin, Kupfer, Paraffin und Gummi elasticum, an anderen Stellen wurde die Platte mit Ammoniak und Jodlösung betupft oder mit dem Finger stark berührt. Die mit Metallen gemachten Zeichen waren nur als Hauchbilder sichtbar, die übrigen Zeichen waren sehr deutlich zu sehen. Die Platten wurden nun mit einer Lösung von Eisenvitriol und Silbernitrat übergossen, denen etwas Essigsäure zugesetzt war. Es traten nun die mit Metallen gemachten Zeichen sehr deutlich hervor, während die anderen unsichtbar blieben. Pyrogallol wirkte ganz wie Eisenvitriol.

Man ist daher zu dem Schlusse berechtigt, dass der Process der physikalischen Entwickelung, sowie Verstärkung photographischer Platten mit Eisenvitriol, Silbernitrat aus galvanoplastischen Niederschlägen besteht, die durch moleculare Elemente hervorgebracht werden. Die Wirkung des Lichtes würde darin bestehen, dass durch dasselbe die an der Oberfläche des Negativs liegenden Theilchen der empfindlichen Schicht zu metallischen Leitern des Stromes dienen (ob Silbermetall oder vielleicht Silbersubbromid?), wenn nur die elektromotorische Kraft gross genug ist, um das Silber zu reduciren.

Uebrigens tritt oft das latente Bild unter dem Einflusse des Entwicklers viel früher hervor, bevor er sich unter Ausscheidung von pulverigem Silber trübt. Monckhoven gab schon folgendes Experiment an[3]): Man mische einige Tropfen Eisenlösung und Weinsäure in etwas Silbernitrat. Diese Mischung bleibt (im Dunkeln) einige Stunden klar; wird sie aber auf Jodsilber gegossen, das dem Lichte ausgesetzt war, so entwickelt sie das Bild in wenigen Minuten.

Man beachte, dass Lermontoff's Theorie nicht mit den älteren von Poey[4]), Testellin[5]) u. A. zusammenfällt, welche letztere annahmen,

---

1) Ein Trichterchen von Pergamentpapier wurde mit Silbernitrat-Lösung von 2 Proc. gefüllt und in ein Gefäss mit Eisenvitriol getaucht. Ein zum Bügel gebogener Silberstreif wurde mit dem einen Ende in die eine, mit dem andern in die zweite Flüssigkeit getaucht. Schon nach wenigen Minuten zeigten sich Silberkrystalle an dem in Silbernitrat getauchten Ende, die nach einiger Zeit zu Büscheln anwuchsen. Ein Platindraht gab dasselbe Resultat.

2) Journ. d. physik. Ges. in Petersburg IX, Heft 7. Beiblätter z. d. Annal. d. Phys. u. Chem. 1878. S. 38.

3) Phot. Archiv. 1866. S. 165.

4) Reissig, Phot. Corresp. Bd. 3, S. 68.

5) Testelin's Essai de Theorie sur la formation des images photogr. 1860. Vergl. auch das vorliegende Werk, Capitel: Daguerreotypie.

dass die Molecule des Jodsilbers im Lichte elektrische Polarität erlangt haben und das Silber anziehen, gerade so, wie ein leichter Körper von einer elektrischen Fläche angezogen wird; welche Annahme als gänzlich unstichhaltig aufgegeben ist.

Bei der chemischen Entwickelung z. B von Bromsilber-Emulsion mit Eisenoxalat scheinen galvanische Vorgänge eine secundäre Rolle zu spielen. Verfasser fand [1]), dass eine nicht belichtete Bromsilbergelatine-Platte in Berührung mit reinem Silberdraht unter Eisenoxalat-Entwickler nur an jenen Stellen sich schwärzt (reducirt wird), wo das Metall das Bromsilber berührt [2]).

Hierher gehört auch Abney's Experiment, welcher fand, dass die Ueberkleidung einer exponirten entwickelten Bromsilbergelatine-Platte mit einer Bromsilber-Collodionschicht und neuerliches Entwickeln (mit alkalischem Pyrogallol) das Bild kräftigt, weil sich ein gleiches Bild in der zweiten Ueberkleidung entwickelt [3]).

II. Seitliche Ausdehnung der Reduction während der Entwickelung.

Grosse Schwierigkeiten macht dem practischen Photographen das Zuwachsen zarter Linien des Negativs, wenn man sehr lange entwickelt, um ein kräftiges Negativ zu bekommen.

Es sei *ab* in Fig. 16 das Bild eines schwarzen Striches. An demselben soll keine Schwärzung des Jod- oder Bromsilbers im Entwickler

---

1) Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine. 1. Auflage u. ff.; aus Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. in Wien. 1880.

2) Ziehen wir aus diesem eigenthümlichen Verhalten der Bromsilber-Emulsionen (besonders mit Gelatine) bei der Entwickelung die Consequenzen für die Praxis, so ergibt sich:

1. Die Möglichkeit, dass die Bildstellen aus metallischem Silber sich während einer andauernden Entwickelung elektrolytisch nicht nur nach abwärts, sondern auch seitlich ausbreiten und deshalb z. B. schwarze Striche auf weissem Grunde nach langem Entwickeln verschmälert erscheinen (auf diese Möglichkeit hat schon Abney hingewiesen). Diese Frage hat Verfasser weiter untersucht, und durch genaue mikroskopische Messungen entschieden.

2. Müssen unterexponirte Bilder, bei welchen während der Hervorrufung zwischen dem Herauskommen der hellsten Lichter und der dunklen Schatten lange Zeit verstreicht, sehr hart und überkräftig werden. Die zuerst entwickelten Lichter wachsen nämlich zu einer übermässigen Intensität an, bevor die Schatten nur die geringste Kraft bekommen. Diese Erscheinung kann man thatsächlich sehr häufig beobachten. Es verhalten sich aber hierin nicht alle Emulsionen gleich. Eine Beimengung von schwer reducirbaren Silbersalzen (wie Jodsilber, nicht gereiftes Bromsilber) hemmt das kräftige Durchwachsen des Bildes. Zusatz von leicht reducirbarem Chlorsilber befördert es, ebenso Ammoniakdigestion der Emulsion (Eder).

3) Philos. Magaz. (5.) Bd. 3, S. 46. Jahrber. Chemie. 1877. S. 1246.

eintreten. Anfangs geschieht dies auch nicht. Je länger man jedoch mit Eisenvitriol und Silbernitrat entwickelt, desto mehr tritt ein seitliches Uebergreifen der Schwärzung ein. Die Lagerung der reducirten Schichten wird durch Fig. 16 versinnbildlicht.

Aehnlich geht es auch bei der alkalischen Entwickelung.

Mikroskopische Versuche des Verfassers[1]) zeigten, dass beim andauernden Entwickeln einer Bromsilberemulsions-Platte mit Eisenoxalat oder alkalischem Pyrogallol die Silber-Reduction sich nach allen Seiten ausdehnt, allerdings geschieht dies in geringem Masse; Verfasser beobachtete nach 30 Minuten langem (!) Entwickeln bei einer schleierfreien Platte die Verbreitung eines Striches um 0,008 bis 0,01 mm. Viel ungünstiger gestaltete sich die Sache, wenn beim andauernden Entwickeln sich ein Schleier über die ganze Oberfläche legt. Es zeigt sich unter dem Mikroskop, dass der Schleier in unmittelbarer Nähe eines aus reducirtem metallischen Silber bestehenden Striches dichter ist, als in weiterer Entfernung. Die seitliche Ausdehnung der Reduction erscheint dann stärker, nämlich 0,02 bis 0,03 mm.



Fig. 16. Seitliche Ausdehnung der Reduction.

Inwiefern sogen. Lichthöfe das Zusammenwachsen feiner Linien verursachen können s. unter „Lichthöfe“.

III. Verziehung der photographischen Schicht und diesbezügliche mikroskopische Messungen.

Die photographische Schicht zeigt häufig nach dem Trocknen mehr oder weniger starke Verziehungen. Da dies eine Verzerrung des Bildes zur Folge hat, welche bei Präcisionsarbeiten, z. B. in der messenden Astronomie und Spectroskopie, sehr störend sein können, so darf man dieselbe nicht übersehen.

Frei von unregelmässigen Verzerrungen ist nur die Daguerreotypie. Jedoch geben auch Bromsilbergelatine-Platten sehr befriedigende Stabilität. Bei allen Processen, bei welchen Collodion auf Glas aufgetragen wird, werden ziemlich starke Verziehungen beobachtet, welche mit der Art der Präparation wechseln. Am stärksten treten sie bei photographischen Papieren auf, worüber beim positiven Copir-Verfahren in einem späteren Capitel Erwähnung geschieht.

Man kann zwei Arten der Verziehung unterscheiden: 1. Verziehung in proportionaler Weise; 2. Verziehung in nicht proportionaler oder local veränderlicher Weise. Erstere verändert die vom Licht eingezeichnete Dimension ihrer Ausdehnung

1) Phot. Corresp. 1880. S. 30. Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine. (Bd. III dieses Werkes.)

proportional, die kleinere weniger, die grössere mehr, kann aber in einfacher Weise unschädlich gemacht werden, z. B. indem man ein Gitter im Focus mitphotographirt und die Reduction des vergrösserten photographischen Bildes auf dieses mit dem thatsächlichen Vergrösserungsfactor ausführt. Die zweite Art Verziehung dagegen, welche local und unregelmässig auftritt, bildet den eigentlich schädlichen Theil, da dieser nicht eliminirt werden kann (Weineck[1]).

Erfahrungen über eine Fälschung des Bildes durch Veränderungen in der photographischen Schicht musste zunächst Rutherfurd bei der Ausmessung seiner zahlreichen Sternphotographien gewinnen; dieselben zeigten aber eine so grosse Uebereinstimmung, dass sich Rutherfurd gegen die Existenz einer grösseren schädlichen Aenderung in der Collodionhaut erklärt, besonders wenn die nackte Glasfläche der Platte vor dem Collodioniren mit einem Albuminüberzug versehen wird.

Anders sind die Erfahrungen von Paschen, welche derselbe bei seinen Vorversuchen zum Venusvorübergang 1874 gesammelt und in No. 1884 der astronomischen Nachrichten veröffentlicht hat. Er stellte seine Messungen auf Platten an, welche nach dem gewöhnlichen nassen Verfahren theils auf albuminirter, theils auf nicht albuminirter Glasfläche gefertigt waren. In welchem Zustande sie gemessen wurden, ob feucht oder trocken, kalt oder warm lackirt, ist nicht näher bekannt. Bei albuminirten nassen Platten fand er Contractionen von $^1/_{523}$, $^1/_{618}$, $^1/_{1856}$, bei einer nicht albuminirten $^1/_{2123}$, im letzten Falle aber Indicien für eine ungleichmässige Zusammenziehung der photographischen Schicht.

Die verhältnissmässig grossen Werthe, welche Paschen für die Verziehung fand, veranlassten Rutherfurd zu einer neuen Untersuchung dieser Frage. Seine einfache Methode erscheint besonders geeignet, dieselbe zu lösen. Sie besteht darin, dass die nasse Platte unmittelbar nach der Exposition, d. i. in feuchtem Zustande, auf den Messtisch gebracht und gemessen, ferner nach dem Antrocknen der Schicht nochmals gemessen wird. Rutherfurd untersuchte auf diese Weise durchweg albuminirte nasse Platten, darunter einige, auf welchen das noch feuchte Collodion in der Mitte, bei anderen am Rande der Platte weggewischt worden, um eine Schrumpfung der Schicht nach aussen, respective innen zu begünstigen. Das Collodion war dasselbe, welches er sonst bei seinen Sternphotographien verwendete. Auf diese Weise ergab sich als mittlere Verziehung $^1/_{54706}$, während der Maximalbetrag $^1/_{10107}$ war. Diese Werthe sind bedeutend kleiner als die von Paschen und so verschwindend, dass diese Fehlerquelle selbst bei sehr scharfen Messungen nicht in Betracht kommt.

Weiter beschäftigten sich H. C. Vogel und O. Lohse bei ihren Untersuchungen „über die Verwendbarkeit der Collodionphotographie zur Beobachtung des Venusüberganges 1874 nebst Vorschlägen über die Einrichtung einiger diesem Zwecke dienenden Apparate“ mit der Frage der Verziehung der photographischen Schicht. Sie benützten ein Collodion, das erfahrungsgemäss wenig fest an der Platte haftete, womit also ein Maximum von Verziehung zu erwarten war. Das Resultat war eine Zusammenziehung von $^1/_{5000}$ für die Längeneinheit; aus anderen Messungen ergab sich $^1/_{3333}$ und in einem Falle, in dem die Collodionhaut bei der Entwickelung zahlreiche Erhebungen in Form von kleinen Blasen zeigte, nur eine Verziehung von $^1/_{10857}$.

Endlich hat noch H. W. Vogel[2]) bezügliche Untersuchungen angestellt, und zwar mit verschiedenen Collodionsorten und verschieden präparirten Platten.

---

1) Weineck's „Die Photographie in der messenden Astronomie“. 1879. Phot. Corresp. 1880. S. 179.

2) Phot. Mitth. 1874. Bd. 11, S. 38. Phot. Corresp. Bd. 11, S. 93.

Um die feineren Verzeichnungen erkennen zu können, verfuhr H. W. Vogel auf folgende Weise:

Auf einer Glasplatte von etwa 100 cm Länge wird mit dem Diamant ein Netz von rechtwinklig sich kreuzenden Linien geritzt und diese mit Zahlen bezeichnet. Unter dieser Netzplatte wird die darauf zu prüfende Collodionhaut direct belichtet (nach Dazwischenlegen von zwei feinen Papierstreifen). Nach der Entwickelung (nasses Badverfahren) wurden die Platten verglichen und die Striche der Collodionhaut mit den Originalstrichen mikroskopisch verglichen. Die Berechnung ist leicht, denn fallen z. B. die Striche an dem einen Rande zusammen und sind die am gegenüberliegenden Rande 90 mm weiter davon befindlichen um $^1/_{50}$ mm getrennt, so ist die Zusammenziehung $= \frac{1}{50} : 90 = \frac{1}{4500}$.

Dicke und zähe Collodien gaben ganz auffallendes Verziehen. Am besten waren Mann's und Schering's Collodionwolle. Am geringsten ist die Verziehung bei Untergüssen von Kautschuk und Eiweiss. Auffallend stark aber ist sie, wenn die Collodionhaut sich vom Glasrande ablöst oder Wasser zwischen Collodionhaut und Glas dringt. — Schering's Wolle ($1^1/_2$ Proc. in jodirtem Collodion) war die stabilste; Mann's Wolle zeigte nur an dem dunkleren Theile der Schicht eine Verziehung von $^1/_{2250}$ bis $^1/_{4500}$.

Schering's Collodion ist aber dünner als solches von Mann. Als mit Mann'schem Collodion, das 1,2 Proc. Wolle enthielt, gearbeitet wurde, haftete die Schicht besser und die Verziehung auf der dickeren Seite war kleiner als $^1/_{6000}$.

Daraus ergibt sich, dass bei dünneren Collodien die Verziehung geringer ist als bei dicken. Auch Celloïdincollodion, das stärker war als $1^1/_2$ Proc., gab Schichten von deutlicher Contraction, an der dickeren Seite von $^1/_{4500}$.

Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, dass die Fothergillplatten, die Weineck und H. C. Vogel geprüft haben, keine sonderlichen Verziehungen zeigten, denn diese sind mit einem sehr dünnen Collodion, welches in 100 g 0,9 Collodionwolle enthält, angefertigt.

Ein Kautschuküberguss statt Rand (1 Theil in 100 Chloroform und 900 Benzin) gibt Schichten ohne jede Verziehung. Deshalb ist dieser Ueberguss wichtig.

Bromsilberplatten mit Mann'scher Wolle mit Kautschukrand und sehr lange sauer entwickelt, während dem die Haut sich vom Rande ablöste, zogen sich bis $^1/_{800}$ zusammen. Diese starke Contraction tritt auch beim nassen Verfahren, bei langer Behandlung mit saurer Verstärkung ein.

Alkalische Entwickelung bewirkte keine Contraction; die Schicht bleibt fest. Dagegen gummirte Bromsilberplatten nach Wortley hoben sich beim alkalischen Entwickeln ab und zogen sich stark zusammen. Die alkalische Entwickelung ist also sehr gut brauchbar, nur müssen Gummiüberzüge etc. bei Seite gelassen werden [1]).

Auch Dr. Weineck hat nach Abschluss seiner Ausmessung der Expeditionsphotographien versucht, einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern, ob die photographische Schicht sich bemerkenswerth verziehe oder nicht. Obgleich er die ungünstigen Verhältnisse für Stabilität der Schicht wählte, gelangte er doch zu folgendem Resultate: Locale Verziehungen von $^1/_{40000}$ konnten nicht gefunden werden. Die photographische Schicht trocknet also völlig senkrecht an. Selbst durch warmes Lackiren gehen nur kleine Veränderungen vor sich.

1) Phot. Mitth. 1875. II, S. 38. Phot. Corresp. II, S. 93.

eite Fehlerquelle war die Verziehung durch den optischen Apparat zu erwähnen Bd. I, S. 282).

Ve r untersuchte (1883) die Stabilität von Bromsilbergelatine auf Glasp en, theils ohne Vorpräparation, theils mit Chromalaun-Gelatine-Unterguss. Die Schichten sassen bei allen Platten und nach sämmtlichen Operationen am Glase ganz fest und zeigten nicht die Neigung, sich abzulösen. Als die Copie des mittels des Diamanten geritzten Netzes an vorschiedenen Punkten mit dem Originalnetz verglichen wurde, zeigte sich bei sämmtlichen Platten keinerlei Ausdehnung, Zusammenziehung oder Verzerrung. Die Genauigkeit der Messungen war eine derartige, dass noch ein Verziehen der Schicht um $^1/_{6000}$ bemerkt worden wäre. Daraus geht hervor, dass eine gute Gelatine-Emulsion, welche fest am Glase haftet, präcise Negative gibt und dass das Gelatineverfahren auch zu Präcisionsarbeiten geeignet ist.

Deshalb können Bromsilbergelatine-Platten zu den gewünschten Messungen der Spectral- und Astrophotographie benutzt werden. Auch Hasselberg äusserte sich hierüber günstig (Annal. d. Phys. u. Chemie. 1886. Bd. 27, S. 415): „Man würde in Anbetracht der vielen und lang andauernden Messungen, denen eine Gelatineplatte behufs Hervorbringung eines Bildes unterworfen werden muss, vielleicht den Verdacht schöpfen können, dass eine Verschiebung zweier übereinander gelegter photographischer Spectra durch Verziehen der Haut beim Trocknen hervorgerufen werden könne [1]). Gegen eine solche Annahme sprechen aber mehrere Erfahrungen: Erstens hat Eder für Gelatineplatten die Stabilität der Schicht geprüft, ohne eine den Betrag von $^1/_{6000}$ erreichende Verzerrung zu constatiren. Zweitens würden, falls eine wesentliche Verziehung stattfinden würde, die Abstände der Linien des Sonnenspectrums auf verschiedenen Platten verschieden sein. Innerhalb der Grenzen der möglichen Genauigkeit der Messungen ist dies aber nicht der Fall."

IV. Feinheit des Kornes bei verschiedenen Entwickelungsprocessen.

Ein photographisches Negativ, mag es wie immer hervorgerufen sein, erscheint im Mikroskop aus zahlreichen Körnchen gebildet. Fig. 17 zeigt die mikroskopische Vergrösserung [2]) einer solchen mittels Entwickelung hergestellten Photographie.

1) In der That hatte seinerzeit Abney die Gelatineplatten für weniger verlässlich als Collodionplatten gehalten (Phot. Mitth. Bd. 19, S. 311), was aber nach unseren Erfahrungen nicht der Fall ist (Eder).

2) Nach Stein, Das Licht im Dienste der Wissenschaft. 1877. S. 58.

Bei alkalisch (Pyro und Ammoniak) oder mit Eisenoxalat hervorgerufenen Negativen ist das Korn des fixirten Silberbildes ungefähr so gross, wie das Korn des Brom-, Chlorsilbers etc. war. Grobkörnige Emulsionenen geben grobe Negative und umgekehrt (Eder).

Die Emulsions-Negative zeigen ein Korn, welches verschieden gross, je nach der Herstellung der Emulsion ist[1]). Das feinste Korn erhält man, wenn das Bromsilber bei Gegenwart von viel Leim und in grosser Verdünnung gefällt wird. Die Emulsionen und Negative, welche bei Lippmann's Process der Heliochromie verwendet werden, sind vollkommen kornlos[2]). Gereiftere (warm digerirte) Gelatine-Emulsionen zeigen unter dem Mikroskope ein sehr deutliches Korn. Die Partikelchen besitzen dann, nach den Messungen des Verfassers, einen mittleren Durchmesser von 0,0008 bis 0,0015 mm. Beim mehrtägigen Digeriren in der Wärme oder

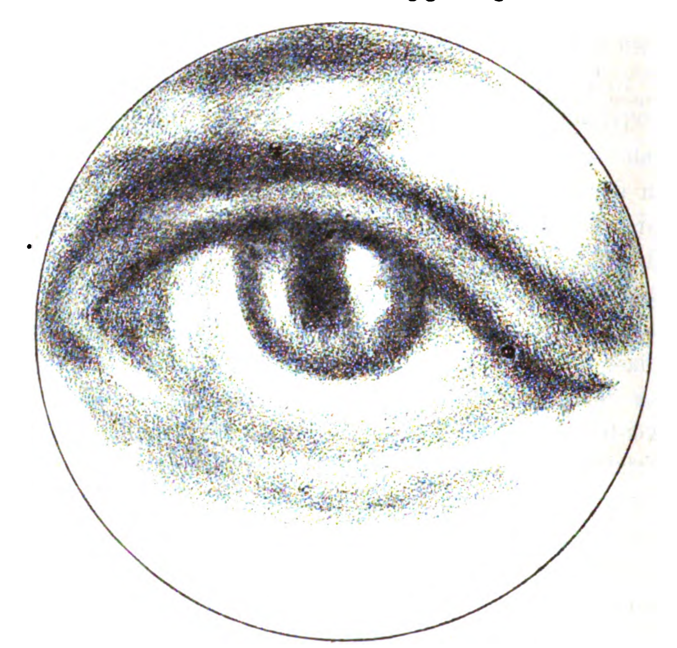


Fig. 17. Photographische Silber-Partikeln.

beim Sieden wird meistens das Korn auf 0,003 bis 0,004 mm vergrössert. Die Emulsion gibt dann immer noch tatellos feine Negative. Häufig wird das Korn, in Folge allzu langer Digestion oder Sieden mit zu wenig Leim, zu grob (0,035 bis 0,01 mm) und dann lassen die Negative schon ein unerwünschtes und beim Copiren mitunter störendes Korn erkennen (Eder).

Chlorsilbergelatine- oder Chlorbrom-Emulsionen geben mit Entwicklern ein feineres Korn, als hochempfindliche Bromsilbergelatine-Platten, man nutzt diese Beob-

1) Zuerst mitgetheilt: Eder, Phot. Corr. 1880. S. 30.

2) Vergl. E. Valenta, „Die Photographie in natürlichen Farben". (1894, bei W. Knapp in Halle.) Daselbst ist die Herstellung einer kornlosen Bromsilberemulsion beschrieben.

achtung zur Herstellung von Diapositiven aus. Chlorbromplatten mit Entwickelung eignen sich auch zur Herstellung feinkörniger Reproductions-Negative.

Feine Collodion-Emulsionen geben ein Korn, zarter als die besten nassen Collodionplatten; in schlechten, grobkörnigen aber kann ein sandiges Bromsilber (von 0,003 bis 0,01 mm und mehr) vorkommen (Eder).

Den Vorgang beim Silbern und Entwickeln einer nassen Collodionplatte studirte Lermontoff genau. In einer trockenen Schicht von jodirtem oder bromirtem Collodion erblickt man unter dem Mikroskop bei 300—500 maliger Vergrösserung krystallinische, durchsichtige Körnerchen von Jod- und Bromsalzen in regelmässiger Lagerung. Nach dem Eintauchen der Platte in ein Silberbad werden die Körner grösser, wobei sie sich in ein Silbersalz verwandeln; die Entfernung der Mittelpunkte scheint sich aber nicht zu ändern. Jedes einzelne Körnchen scheint sich in ein entsprechendes Haloïdsalz des Silbers zu verwandeln. Begiesst man die Platte mit Entwickler (Eisenvitriol), so werden die Körner rasch undurchsichtig, wie bei der Erscheinung der Krystallisation unter dem Mikroskop. Bei lang anhaltender Berührung mit dem Entwickler wachsen die Körner bis zu gegenseitiger Berührung, wodurch die Platte schwach spiegelnd wird [1]). Ueber galvanische Processe hierbei s. S. 46.

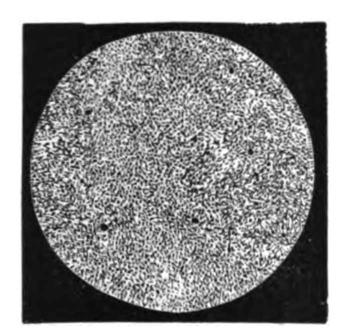


Fig. 18.

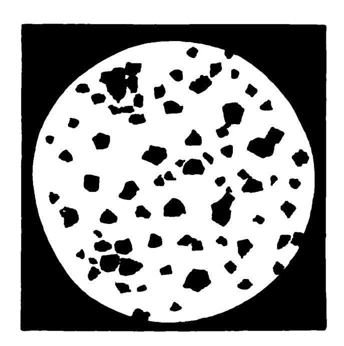


Fig. 19.

Fein- und grobkörnige Silber-Niederschläge.

Beim nassen Collodion-Verfahren und allen ähnlichen, bei welchen mittels Eisenvitriol oder Pyro und Silbernitrat entwickelt wird, hängt es nicht nur von der Dauer der Entwickelung, sondern auch von der Concentration des Entwicklers ab, ob das Bild grob- oder feinkörnig ist.

Dies zeigten Rottier und Waldack [2]).

Wird eine nasse Collodionplatte mit einer 8 proc. Eisenvitriol-Lösung entwickelt, so ist die mittlere Grösse nach Rottier und Waldack 0,002 mm. Fig. 19 zeigt die Silberpartikeln einer solchen fixirten Platte bei 800 facher linearer Vergrösserung. Fig. 18 ist das Bild einer ähnlichen Platte, welche aber mit $^1/_2$ proc. Eisenvitriol entwickelt wird; die Partikeln waren unmessbar.

Verfasser fand in gewöhnlichen Collodion-Negativen (nach dem nassen Verfahren mit 10 proc. Silberbad und 5 proc. Eisenvitriol hergestellt) unter dem Mikroskope Silber-Partikeln von 0,0008 bis 0,0016 mm, im Durchschnitt zumeist von 0,001 mm

1) Journ. d. phys. Ges. in St. Petersburg. IX, 1877. Beiblätter z. d. Annal. d. Physik u. Chemie. 1878. II, 38.

2 Bull. de l'Association Belge de Photogr. 1878. Bd. I, S. 131. Phot. Archiv. 1875.

Durchmesser. In doppelt lange mit Entwickler behandelten Negativen waren hauptsächlich Körner von 0,003 mm vorhanden. Negative mit 2 proc. Eisenvitriol entwickelt zeigten Körner von 0,0012 mm.

Wenn die fixirten Negative durch Behandlung mit Eisenvitriol und Silbernitrat verstärkt werden, so wachsen nach den Messungen des Verfassers die Dimensionen auf das 2 bis 3 fache; die Körner sehen dann mehr zackig aus.

Schleierige Collodion-Negative zeigen nach Girard zerstreute Silberkörner sogar von 0,02 mm Durchmesser[1]).

Mit freiem Auge erkennt man keinen Unterschied bezüglich der Textur und des Kornes der Collodion-Negative, wenn sie mit Eisenvitriol, Pyrogallussäure oder Gallussäure hervorgerufen worden sind. Vergrössert man aber diese Bilder mittels der laterna magica, so erkennt man, dass die mit Eisenvitriol entwickelten Bilder körniger sind, als jene, welche man mit Pyrogallussäure hervorgerufen hat und dass Gallussäure eine noch feinere Textur gibt[2]).

Gewisse alkalisch entwickelte Bad-Collodion-Trockenplatten (z. B. Taupenot-Platten) geben eine überraschende Feinheit des Kornes, welches Verf. aus diesem Grunde nicht messen konnte. Dieselben Platten, sauer (mit Silbernitrat und Eisenvitriol) entwickelt, geben viel grössere Silberpartikelchen.

Interessant ist die Einwirkung des Silberverstärkers (Silbernitrat und Eisenvitriol oder Pyrogallol) auf alkalisch entwickelte Trockenplatten. Es werden alle, auch die nicht belichteten Stellen mit Silber-Partikeln bedeckt. Die Zahl derselben wächst mit der Zeit der Entwickelung und ausserdem vergrössert sich jedes Theilchen immer mehr, so dass es den 2 bis 3 fachen Durchmesser annimmt. Also wird das ganze Negativ vergröbert.

Bei Copirprocessen, bei welchen keinerlei Hervorrufung erfolgt, sondern die Bilder mittels Auscopirens erzeugt werden (z. B. Chlorocitrat-Gelatine-Emulsionen[3]), sind dieselben feinkörniger als Entwickelungs-Negative.

(Ueber den Einfluss der Korngrösse von photographischen Negativen oder Diapositiven auf die zulässige Grenze der Vergrösserung s. Bd. I, Abth. 2 dieses Werkes, S. 697.)

V. Anzahl der Silber-Partikeln in Negativen.

Ueber die Anzahl der in Negativen vorfindlichen Silber-Partikeln gibt Verfasser folgende Anhaltspunkte: An jenen Stellen, welche auf Albuminpapier noch als feine Halbschatten copiren, kommen nach den Messungen des Verfassers approximativ 300 bis 400 Körnchen pro 1 qmm: das Minimum in den zartesten Schatten beträgt 150 bis 200 Körnchen. Etwa 100 Körnchen pro 1 qmm copiren nicht mehr, falls das Negativ ein verstärktes Collodionbild (nasses Verfahren) ist. Die schwärzesten Stellen des Negativs sind im Mikroskop ganz undurchsichtig und lösen sich nur bei starkem Licht und bedeutender Vergrösserung (etwa 800 fach) auf. Sie mögen 1000 bis 2000 Partikeln pro 1 qmm enthalten.

1) Phot. News. 1877. S. 34. Phot. Mitth. Bd. 13, S. 226.

2) Diese Thatsachen ergaben sich aus einer Discussion zwischen Higley, Bockelt und Dawson in der photogr. Gesellschaft North London 1864 (Horn's Photogr. Journ. Bd. 23, S. 47).

3) S. Bd. III dieses Werkes.

VIERTES CAPITEL.

ÜBERSICHT ÜBER DIE METHODEN ZU DER ENTWICKELUNG DES BILDES UND DIE RELATIVE LICHTEMPFINDLICHKEIT VERSCHIEDENER PROCESSE.

Die Entwickelung des Bildes wird erst nach der Exposition vorgenommen, obschon beide Processe auch zugleich vorgenommen werden können, wie dies z. B. bei Talbot's Calotyp-Process geschah[1]). Nachstehend folgen die wichtigsten Arten von Entwickelungs-Methoden:

I. Physikalische Entwickelung mit Dämpfen.

Metallische Silber-Platten mit Jod, Brom, Chlor oder Gemischen dieser Substanzen geräuchert (sowie Papier mit AgJ imprägnirt) geben ein latentes Bild, welches sich mit Quecksilberdämpfen (s. Daguerreotypie) oder Wasserdämpfen [Moser, ferner Becquerel[2]) s. Bd. I, Abth. I., S. 182] entwickeln lässt.

---

1) Eine nasse Collodionplatte im Silberbad sensibilisirt und dann mit Entwickler übergossen, hierauf exponirt, zeigt beim Herausnehmen aus der Cassette ein sichtbares Bild. Es findet hier die Entstehung des latenten Bildes und seine Entwickelung gleichzeitig statt. (Liesegang, Phot. Archiv. 1864. S. 495, übergoss die gesilberte Platte z. B. mit 1 Theil Pyrogallol, 250 ccm Wasser und 10 g Eisessig, oder Eisenvitriol-, Tannin- oder gallussaure Blei-Lösung. Ferner Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 274.) — Bad-Collodion-Trockenplatten, welche als „Präservativ“ Gallussäure etc. enthalten, zeigen unmittelbar nach der Exposition schon ein schwaches Bild Bromsilber-Collodion-Platten mit alkalischer Hydrochinon-Lösung übergossen und exponirt geben schon während der Exposition ein Bild (mit Pyro gelingt der Versuch nicht so gut) (Eder; 1. Aufl. dieses Werkes. 1884. S. 30). Derselbe Versuch gelingt leicht mit Gelatine-Emulsionsplatten.

2) Becquerel fand gelegentlich seiner Untersuchungen über die Photographie in natürlichen Farben auf chlorirten Silberplatten, dass sich der Wasserdampf (Hauch) auf eine kurze Zeit dem Sonnenspectrum ausgesetzten Platte condensirt. Die Condensation erfolgt insbesondere von G und H bis weit ins Ultraviolett, wo der Lichteindruck kaum mehr sichtbar ist (Annal. Chem. et Phys. 1849—1855; auch Zenker's Photochromie. 1868. S. 25).



Kupferplatten, nach Art von Daguerreotyp-Platten jodirt, bromirt oder chlorirt, gestatten das Entwickeln des latenten Bildes [Kratochwilla 1841[1]), Talbot im selben Jahre[2]), Wells[3]) (s. Bd. I. Abth. 1 dieses Werkes S. 161)].

Nach Talbot gibt eine Kupferplatte, welche mit Jod, Brom oder Gemischen dieser untereinander oder mit Chlor geräuchert ist, ein Lichtbild, welches durch Schwefelwasserstoff-Dämpfe (ohne Quecksilber) entwickelt werden kann[4]).

Bromsilbergelatine-Platten lassen das latente Lichtbild mit Quecksilberdämpfen gar nicht oder nur schlecht entwickeln (Eder).

[Weitere Angaben s. dieses Heft S. 29; ferner in einem späteren Capitel über „Heliogravure", sowie über „Photographie ohne Silbersalze" Bd. IV].

II. Physikalische Entwickelung mit Flüssigkeiten.

„Physikalisch" und mit anderen Worten durch „Anziehung" (s. S. 29) entwickeln sich Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber mit: Silbernitrat gemischt mit Gallussäure [Talbot 1840[5]), Hunt[6])], Eisenvitriol, salpetersaurem Eisenoxydul [Hunt 1844[7])], Pyrogallol [von Liebig[8]), sowie von Regnault 1851 kräftiger als Gallussäure erkannt[9])], schwefelsaurem Uranoxydul [Monckhoven 1861[10])], Oxyphensäure [Styphnin-

1) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 82, S. 149.

2) Abridgement of Specification relating to Photography. 1861. S. 4.

3) Abridgements of specific. relating to Phot. II, S. 21.

4) Talbot nahm 1841 auf diese Erfindung ein Patent in England (Abridgements of Specifications relating to Photography. 1861. I, S. 4). S. auch Halleur's Die Kunst der Photographie. 1853. S. 46, welcher noch hinzufügt, dass Eisen, Stahl, Messing und Neusilber unter Umständen Bilder wie Silber und Kupfer geben. Salmon und Garnier setzten eine polirte Messingplatte Joddämpfen aus, exponirten unter einem Diapositiv von 10 Minuten bis 2 Stunden im Schatten und rieben mit Baumwolle ein, welche mit Quecksilberkügelchen imprägnirt war. Das Quecksilber haftet an allen vom Licht getroffenen Stellen. Darauffolgendes Einschwärzen mit fetter Farbe bewirkt, dass diese nur an den von Quecksilber freien Stellen haftet; die fette Schwärze wurde durch Aufstäuben von Harzpulver verstärkt. Hierauf wurde mit Silbernitrat und Salpetersäure geätzt. (Cosmos. 1855. S. 347. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 136, S. 208.)

5) Philos. Magazin. 1841. Juli. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 81, S. 356 und 360; Bd. 93. S. 46 und 158.

6) Hunt's Researches on light.

7) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 123, S. 158; Bd. 95, S. 141.

8) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 123, S. 158.

9) Martin's Handbuch der Photographie. 1852. S. 293. La lumière. 1851. Bd. 1, S. 3. Regnault wendete Pyrogallol 1:1000 an.

10) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 3, S. 173. Humphrey's Journ. Bd. 13, S. 97.

säure, Wagner[1])], milchsaurem [Gaudin[2])], sowie essigsaurem Eisenoxydul, Pyrocatechin [Eder und Tóth], Kaffee-Absud[3]), angesäuertem Haematoxylin [Carey Lea[4]), Tabersky[5]), Haugk[6])], Metol und Glycin (s. S. 60) in schwach saurer Lösung [Hübl]. — Zusatz von essigsaurem Kalk [Laborde[7])], -Ammoniak [Laborde[8])] oder -Bleioxyd, sowie salpetersaurem Bleioxyd[9]) zur Gallussäure beschleunigt die Entwickelung, von salpetersaurem Zinkoxyd, Essigsäure und anderen Säuren verzögert sie. Diese Processe erfolgen, wenn *AgJ*, *AgBr* oder *AgCl* bloss auf Papier [Talbot 1840], oder mittels Eiweiss, Stärke, Gelatine [Niepce 1847, Poitevin 1850], ammoniakalischem Caseïn[10]), Collodion auf Glas etc. aufgetragen sind.

Nicht nur Jodsilber gestattet bei der Calotypie die Entwickelung des latenten Bildes mit Gallussäure und Silbernitrat, sondern auch Mischungen desselben mit Fluor-, Cyan-, Chlor-, Bromsilber, kohlensaurem, phosphorsaurem oder essigsaurem Silberoxyd, obwohl alle Gemische nach Le Gray[11]) schlechter als Jodsilber allein sind.

Von anderen Silberverbindungen, welche mit Gallussäure und Silbernitrat behandelt, ein entwickelungsfähiges Bild geben, sind zu erwähnen:

Silbernitrat auf Papier gibt nach 2 Minuten Exposition in der Camera ein sehr schwaches Bild, — Chlorsilber in derselben Zeit ein gutes und kräftiges, — Bromsilber (1 Minute) ein sehr schönes, — weinsaures Silber (8 Minuten) fast keines, — oxalsaures Silber (10 Minuten) ein sehr schwaches, — phosphorsaures und kohlensaures Silber (5 Minuten) ein ziemlich gutes Bild. Auch benzoësaures Silber gibt hübsche Bilder, dagegen verändern sich Cyan- und Ferrocyansilber gar nicht (Hunt[12]).

Die vorhin genannten Silbersalze, sowie essigsaures und citronensaures Silber (Hunt[13]), welche mit Gallussäure ein Entwickelungs-Bild geben, thun dies auch mit Eivenvitriol.

---

1) Cosmos. 1859. Bd. 2, S. 214.
2) La lumière. 1851. S. 169. Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 21, S. 35.
3) Brew, Bull. Soc. franç. 1872. S. 277; aus Brit. Journ.
4) Brit. Journ. of Phot. 1860. S. 336. Phot. News. 1871. S. 358.
5) Phot. Archiv. 1870. S. 46.
6) Licht. Bd. 2, S. 348.
7) Comptes rendus. März 1851.
8) La lumière. 1851. S. 13, 35 und 39.
9) Martin's Handbuch d. Phot. 1852. S. 273.
10) Snelling's Dictionary Phot. 1854. S. 118.
11) La lumière. 1851. Bd. 1, S. 13.
12) Hunt, Researches on Light. 1844.
13) Technologiste. 1875. S. 164. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 95, S. 141.

Silberalbuminat (durch Baden einer albuminirten Glasplatte in Silbernitrat hergestellt) entwickelt mit Pyrogallol ein Bild[1]), was bei gewissen Eiweiss-Trockenprocessen zu statten kommt.

Jodbromsilber (in Collodion) unter Fluorsilber-, chlorsaurer und überchlorsaurer Silberoxyd-Lösung exponirt und mit Eisenvitriol entwickelt, gibt ein Bild, aber nicht so gut, wie unter Silbernitrat (Wolfram[2]). Ein Silbernitrat-Bad mit Cyansilber gesättigt, verhält sich gleich dem gewöhnlichen mit Jodsilber gesättigten des nassen Verfahrens[3]).

Das latente Lichtbild kann nicht nur durch einen pulverigen Silbernitratniederschlag, welcher sich in statu nascendi aus wässerigen Lösungen abscheidet, entwickelt werden, sondern auch durch Quecksilber unter analogen Verhältnissen. — Eine Jodsilber-Badplatte wurde belichtet, dann von dem anhängenden Silberbad abgewaschen und mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Pyrogallol übergossen. Es entstand ein Bild mit allen Details (Lea).

Gold- und Palladium-Niederschläge entwickelten kein Bild (Carey Lea[4]).

Zinnsalz, Wasserstoff bringen auf einer gewaschenen Jodbromsilberplatte, im Silberbad erzeugt und dann gewaschen, kein Bild zur Entwickelung (Carey Lea[5]).

Cyansilber, Rhodansilber, oxalsaures Silber in Collodion lässt nach Schultz-Sellack keine Spur photographischer Entwickelung mit Eisenvitriol und Silbernitrat wahrnehmen[6]). Rohcollodion mit essigsaurem Natron versetzt, im Silberbad sensibilisirt, gibt mit dem erwähnten Entwickler ein gutes Bild (Schnauss[7]).

Quecksilberjodür durch Eintauchen von Jodsalz-Collodion (auf Glas) in salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung erzeugt, nimmt durch Belichtung ein latentes Bild an, welches sich mit Pyrogallol und Silbernitrat entwickeln lässt. Quecksilberbromür ist dabei ohne Wirkung (Schnauss[8]).

---

1) Monckhoven, Phot. Archiv. 1863. S. 82.

2) Wolfram, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 32. Phot. News. 1879. S. 362.

3) Schnauss, Phot. Archiv. 1865. S. 29.

4) Phot. Mitth. 1865. 2, 74 und 80. Phot. Archiv. 1865. S. 289; aus Brit. Journ. of Phot. — Der saure Quecksilber-Entwickler kann bei nassen Platten bis jetzt nicht den Silber-Entwickler ersetzen, die Thatsache hat nur theoretisches Interesse.

5) Phot. Mitth. 1865. Bd. 2, S. 86.

6) Phot. Mitth. 1871. Bd. 7, S. 303.

7) Phot. Archiv. 1866. Bd. 7, S. 5.

8) Phot. Archiv. 1875. S. 13.

Bei der sauren (physikalischen) Entwickelung mit Pyrogallol, Gallussäure, Eisenvitriol und dergleichen, wirken Säuren (Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.), saure Salze (Zinksulfat oder -nitrat etc.), gewisse organische Substanzen (Zucker, Gelatine etc.) als Verzögerer. Beschleunigend wirken neutrale essigsaure Salze (essigsaures Ammoniak, Natron etc.); ferner Erhöhung der Temperatur und Concentration.

Substanzen, welche Silbernitrat zu rasch reduciren, bewirken Schleier.

III. Chemische Entwickelung.

Bromsilber gibt mit folgenden chemischen Entwicklern ein entwickelungsfähiges Bild: neutraler Pyrogallol-Lösung [Mudd, Simpson[1]); es entsteht wohl nur bei Gegenwart von Spuren Silbernitrat ein deutliches Bild. Eder], viel besser geht die Entwickelung vor sich in: Pyrogallol und Ammoniak, Aetzkali, Kalksacharat[2]), Natrium- oder Ammoniumcarbonat[3]) etc.; ferner in Pyrogallol gemischt mit hydroschwefligsaurem Natron[4]), mit unterphosphorigsauren Salzen[5]), mit metaphosphorsaurem Natron[6]), oder mit arsenigsaurem Kali[7]); hervorragend gut wirkt (ausser Pyro und Ammoniak) ein Gemisch von Pyrogallol und Aetzkali[8]) oder ameisensaurem Kali[9]).

Ausserdem sind chemische Entwickler für Bromsilber (in Form von Gelatine- oder Collodion-Emulsion) folgende mit Alkalien versetzte

---

1) Mudd, oder eigentlich sein Präparateur Wardley fanden zuerst, dass man Jodbrom-Albumin-Trockenplatten, durch blosse neutrale Pyrogalluslösung ohne Silberzusatz entwickeln könne, was Simpson 1861 bestätigte und publicirte (Phot. News. November 1861).

2) Geschichtliches siehe in den betreffenden Capiteln über „Bromsilber-Gelatine“ und „Bromsilber-Collodion“.

3) Davanne, Phot. Corresp. Bd. 13, S. 239.

4) Von Samman 1877 für Bromsilber-Collodion (auch -Gelatine) empfohlen (Phot. Corresp. 1877. S. 221. Brit. Journ. of Phot. 1877. S 17); später auch von Berkeley (Yearbook of Phot. 1881. S. 125), Bascher (Brit. Journ. of Phot. 1880. S. 493).

5) Dies Gemisch wurde zuerst von Carey Lea 1877 (Brit. Journ. Phot. S. 292) versucht; es wirkt nach Abney sehr gut auf Bromsilber-Gelatine (Phot. News. 1882. S. 142).

6) Wirkt fast so gut wie Pyrogallol und Aetzkali (Carey Lea a. a. O.) auf Jod-Brom-Chlorsilber.

7) Wirkt gut auf Jod-Brom-Chlorsilber (Carey Lea a. a. O.).

8) Wirkt nach Lea kräftiger als Pyro und Ammoniak (Brit. Journ. Phot. 1877. S. 292), was Verfasser bestätigt fand, jedoch stellt sich leicht Schleier ein (Phot. Corresp. 1879. S. 101 u. ff.). Lea benutzt eine Lösung von 1:100, wovon einige Tropfen zur Pyrogallol-Lösung kommen.

9) Lea (a. a. O), welcher diese Angabe zuerst machte (1877), setzte 2 bis 40 Tropfen ameisensaurer Kali-Lösung (1:100) zu 30 ccm Pyrogallol-Lösung (1:100).

Lösungen: Gallussäure[1]), Tannin[2]), Resorcin[3]), Hydrochinon[4]), Pyrocatechin[5]) (wirkt sehr kräftig), Hämatoxylin[6]); sodann für sich allein: hydroschwefligsaures Natron (Eder[7]), alkalische Zinnsalz-Lösung (Eder).

In neuerer Zeit wurden eine grosse Anzahl von organischen Entwicklersubstanzen entdeckt, welche insbesondere bezüglich ihres Verhaltens gegen Bromsilbergelatine-Platten studirt worden sind. Wir erwähnen hier bloss das Amidophenol [$C_6 H_4 \cdot OH \cdot NH_2$], Diamidophenol (Amidol) $C_6 H_3 \cdot OH \cdot (NH_2)_2$], Triamidophenol [$C_6 H_2 \cdot OH \cdot (NH_2)_3$], Eikonogen (amidonaphtholsulfosaures Natrium), Metol (Methylamido-Kresol = $C_6 H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_3$) Glycin (Oxyphenylglycin = $C_6 H_4 \cdot OH \cdot NH \cdot C_2 O_2 H_3$) und verweisen auf die eingehende Würdigung der diesbezüglichen Untersuchungen in Eder's Jahrbüchern für Photographie (1893 und 1894), sowie auf den III. Band dieses Werkes, in welchem speciell von der Eignung dieser und anderer Entwickler-Substanzen für Bromsilbergelatine (für welche sie studirt wurden) die Rede ist.

Die grosse Anzahl von Entwicklern für Bromsilbergelatine-Platten theilt Eder in zwei Hauptgruppen ein, welche die Classification der Entwicklerarten erleichtern[8]).

Die I. Gruppe umfasst die langsam und gradatim entwickelnden Hervorrufer, z. B. Pyrogallol, Hydrochinon-Soda-Entwickler und Brenzcatechin-Soda. Diese Entwickler bringen am Negativ zuerst das hellste Licht, dann die Halbschatten und nach einiger Zeit erst die Details in den Schatten zum Vorschein. Solche Entwickler arbeiten für gewöhnlich bei Momentaufnahmen etwas hart, weil die Lichter schon zu kräftig sind, bevor die Schatten ausentwickelt sind. Aber solche Entwickler sind sehr leicht für verschieden lange Belichtungszeiten zu reguliren.

II. Gruppe. Rapid-Entwickler, welche Licht und Halbschatten fast gleichzeitig hervorrufen und unmittelbar darauf auch die Details in den

1) Wirkt schwächer als Pyrogallol; Gemische von Pyrogallol und Gallussäure stehen an Wirksamkeit in der Mitte zwischen beiden.

2) Sehr schwach wirkend.

3) Wie voriges (Eder und Tóth, Phot Corresp. 1880. S. 191).

4) Abney 1880 (Phot. News. 1880. Bd. 24, S. 345); Eder's Theorie und Praxis der Phot. mit Bromsilber-Gelatine. 1883. S. 154. Hydrochinon und Ammoniak wirkt so gut wie Pyrogallol und Ammoniak.

5) Werden 100 ccm Pyrocatechin einer 5proc. Lösung mit 10 bis 12 Tropfen Ammoniak versetzt, so kann man Bromsilber-Gelatine fast so gut wie Pyrogallus entwickeln (Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1880. Bd. 17, S. 191).

6) Hämatoxylin (Blauholzextract) und Ammoniak gibt auf Bromsilber-Gelatine ein sehr schwaches Bild (Elsden, Phot. News. 1893. S. 117).

7) Durch Digeriren von gelöstem Natriumbisulfit mit Zinkstaub hergestellt. Man muss Bromsilber-Gelatine für diesen Entwickler etwas länger belichten, als für Eisenoxalat.

8) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1893. S. 405.

Schatten. Das Negativ erscheint anfangs monoton und grau, aber die Lichter kräftigen sich allmählich, und man kann rechtzeitig die Entwickelung unterbrechen, ohne Mangel an Details in den Schatten befürchten zu müssen. Hierher gehört Metol, Amidol, Eikonogen, Rodinal (d. i. Amidophenol und Aetzkali [1]), welche sich besonders für kurze Belichtungen eignen.

Eisenoxalat lässt sich in beide Gruppen eintheilen. Der gewöhnliche Eisenoxalat-Entwickler arbeitet gradatim, wie sub I erwähnt ist; Zusatz von etwas Fixirnatron nähert ihn der sub II angeführten Gruppe der Rapid-Entwickler.

Die chemischen Entwickler wirken bei grösserer Concentration und erhöhter Temperatur energischer. Beim Pyrogallol-Entwickler ist insbesondere die Quantität des zugesetzten Alkalis massgebend [2]).

Gewisse Substanzen, welche den Entwickler-Flüssigkeiten zugesetzt werden, verlangsamen dessen Wirkung; man nennt sie „Verzögerer". Mit ihrer Hilfe kann man den Hervorrufungs-Process bei allzu langer Belichtung verzögern und Ueberxpositionen bis zu einem gewissen Grade (s. S. 25) ausgleichen; in extremen Fällen kann man sogar, z. B. durch Zusatz von viel Bromkalium zum Pyrogallol-Soda-Entwickler, eine 100 fache Ueberexposition ausgleichen.

Bei der chemischen Entwickelung mit alkalischem Pyrogallol, Hydrochinon, Gallus-Entwickler wirken als Verzögerer: lösliche Bromide, Chloride, Jodide, citronensaures, weinsaures, salpetersaures, phosphorsaures Kali oder Ammoniak, Kupfersalze und andere Salze, sowie gelbes Blutlaugensalz, Zucker, Gelatine, Eiweiss, Tannin und andere Substanzen (Ausführlicheres s. Emulsions-Verfahren). Beim Eisenoxalat-Entwickler gilt so ziemlich dasselbe, dazu kommt noch, dass Jodtinctur und viel freie Säure gleichfalls verzögernd wirkt, sowie insbesondere Eisenoxydsalze; unterschwefligsaures Natron dagegen ist ein Beschleuniger.

Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium bereitet, dann belichtet, ist durchaus nicht unempfindlich, wie man lange glaubte (vergl. S. 33 und 42). Es gestattet sowohl die physikalische Entwickelung (mit Eisenvitriol und Silbernitrat), als auch die chemische Entwickelung mit oxalsaurem Eisenoxydulkali oder mit alkalischem Pyrogallol (als Jodsilber-Gelatine). Das beweist das Stattfinden einer chemischen Reduction (nicht bloss einer physikalischen Veränderung) des Jodsilbers. Jedoch ist es viel unempfind-

---

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1893. S. 412.

2) Die Sauerstoff-Absorption ist z. B. am stärksten bei einer Lösung von 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1,050 spec. Gew. am besten; grössere oder kleinere Concentration der Kalilauge vermindert dieselbe (Weyl, Annal. Chem. u. Pharm. 1880. S. 205 u. 255. Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. S. 2659).

licher als Bromsiber mit denselben chemischen Entwicklern und gibt dünnere Bilder.

Jodsilber ist durch chemische Reductionsmittel viel schwerer zu reduciren als Bromsilber und dieses wieder weniger leicht als Chlorsilber. Deshalb bedient man sich auch in der Photographie mit Chlorsilber-Emulsion schwächerer Reducirer als Entwickler als mit Bromsilber; sonst erfolgt sehr leicht allgemeine Schwärzung.

Im Allgemeinen wird Chlorsilber durch reducirende Agentien viel rascher zu Metall reducirt als Bromsilber[1]).

Für belichtetes Chlorsilber sind nach Eder und Pizzighelli[2]) nur schwächere Reductionsmittel geeignet; im Folgenden sind selbe in der Reihenfolge ihrer Brauchbarkeit angeführt:

Ammoniumferrocitrat bei Gegenwart von freier Citronensäure, verdünnte Hydrochinon-Lösung und Ammoniumsesquicarbonat[3]) oder Soda [ferner Glycin und Metol], Hämatoxylin und Ammoniumsesquicarbonat, neutrales Pyrogallol ($^1/_2$—1 Perc.), Pyrogallol und Natriumcarbonat, Gallussäure und Ammoniak; ammoniakalische Kupferoxydul- oder Chlorür-Lösung (Eder und Tóth).

Ein, wenn auch nur schwaches und unregelmässiges, Entwickelungsvermögen besitzen ferner noch: Tannin und Ammoniak, Brenzcatechin und Ammoniumcarbonat, Resorcin und Ammoniumcarbonat, Glucose und Aetzkali Natriumferrocitrat, Ferroacetat, Ferrosuccinat, Ammoniumferrotartrat.

Gar kein Entwickelungsvermögen besitzen: Angesäuertes Pyrogallol, reines Tannin, Brenzcatechin, Resorcin, Hämatoxylin, Gallussäure, Morphinacetat, Eisenvitriol und viele andere unorganische Eisensalze etc.

Brom-Jod-Chlorsilber auf Papier[4]) gibt nach Carey Lea[5]) ein mit folgenden Substanzen entwickelungsfähiges Bild:

I. Entwickelung mit Glycosiden.

Die Eigenschaft, latente Bilder zu entwickeln, zeigt sich bei den Glycosiden in höherem Masse, als bei irgend einer anderen Klasse von Körpern, die Lea versucht hatte. Es ist deshalb ziemlich merkwürdig, dass dieses Vermögen nicht in irgend einem Falle den erwarteten Nutzen herbeiführt. Die charakteristische Eigenschaft der Glycoside besteht darin, dass sie unter dem Einflusse von Wärme und von verdünnten

---

1) Eder, Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch. II. Abth. Bd. LXXXI, S. 679.

2) S. Chlorsilber-Gelatine-Emulsion.

3) Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch. in Wien. II. Abth. Bd. 83, Jänner 1881. Phot. Corresp. 1881. Ferner Eder und Pizzighelli's Photogr. mit Chlorsilber-Gelatine. 1882.

4) Das Papier wurde zuerst mit einer Lösung von 8 Th. Bromkalium, 2 Th. Jodkalium und $1^1/_3$ Th. Chlorammonium in 30 ccm Wasser getränkt, dann auf einem Silberbad gesilbert und gewaschen.

5) Brit. Journ. of Phot. 1877. S. 292 und 204.

Mineralsäuren in Glycose und einen neuen Körper umgesetzt werden und oft gleichzeitig bei einer Temperatur, die weit unter 100 Grad C. liegt, eine schwarze, kohlenartige Substanz ausscheiden. Weiter unten wird ersichtlich, dass die Glycose nur eine sehr schwache entwickelnde Kraft besitzt, so dass das Vorhandensein dieses Entwickelungsvermögens bei vielen Glycosiden in keiner Beziehung steht zu der entsprechenden Glycosereaction.

Aesculin (eine Abkochung der frischen Rosskastanienrinde), in Verbindung mit schwacher Kalilösung auf das latente Bild gebracht, entwickelt recht gut.

Daphnin[1]) gab ein ziemlich kräftiges Bild. Wenn ein alkoholischer Auszug von Mezereumrinde mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft wird, entsteht Daphnetin (in kleiner Menge); dieses zeigt in Verbindung mit Kali ein stärkeres Entwickelungsvermögen als das Daphnin.

Quercitrin (Flavin des Handels[2]) besteht hauptsächlich aus Quercetin und scheint ein geringes Entwickelungsvermögen zu besitzen; wenn es aber durch ganz kurze Zeit mit sehr verdünnter wässeriger Kalilösung und Zinkfeilspänen gekocht wird, so erlangt es einige Wirksamkeit, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Quercitrin. Auch eine Abkochung von weisser Eichenrinde, die viel Quercitrin enthält, gab ein ziemlich gutes Bild.

Solanin und Thujin entwickelten in Verbindung mit verdünntem Kali schwach. Phlorizin, Glycyrrhizin und Colocynthin waren jedoch unter gleichen Verhältnissen unwirksam.

II. Entwickelung mit Zuckerarten.

In den meisten Fällen wird bei allen organischen Substanzen das Entwickelungsvermögen am besten ausgenützt durch die Anwendung von Kali; die Zuckerarten machen hiervon keine Ausnahme.

Rohrzucker und Glycose sind beinahe ohne Wirkung.

Milchzucker gibt ein helles Bild auf dunklem Grunde. Er scheint den Grund zu verschleiern und das Bild zu metallisiren. Die Entwickelungsfähigkeit ist durchaus nicht gross. — Glycocin ist ohne Wirkung[3]).

Ganz anders wirkt Manna; mit verdünntem Kali bringt sie ein kräftiges rothes Bild heraus. Die Wirkung der Manna kann im Vergleiche mit den oben erwähnten Zuckerarten als zehn- bis zwanzifach, ja vielleicht noch höher angeschlagen werden[4]). Diese merkwürdige Verschiedenheit so verwandter Substanzen, wie die Zuckerarten, führt zu der Erwägung, dass Mannit einer anderen Abtheilung angehört als die übrigen oben erwähnten Substanzen, umsomehr, als er nicht ein Kohlenhydrat ist, sondern mehr Wasserstoff enthält, als nothwendig ist, um mit dem Sauerstoff Wasser zu bilden. Das Vorhandensein eines Ueberschusses an einem so wirksamen redu-

---

1) Daphnin ($C_{31}H_{38}O_{19}$) zerfällt unter Einwirkung von Säuren oder Emulsin in Zucker und Daphnetin ($C_{19}H_{14}O_9$). Wahrscheinlich hat Carey Lea auch hier nur den wässerigen oder alkoholischen Auszug der Seidelbastrinde angewendet, in welchem auch ein Harz enthalten ist.

2) Quercitrin ($C_{33}H_{30}O_{17}$) scheidet sich unrein als Flavin beim Erkalten einer Abkochung von Quercitrinrinde aus.

3) Glycocin ist ein Zersetzungsproduct von Gelatine und Schwefelsäure.

4) Carey Lea dürfte wohl hier nur die callabrische Manna im Auge haben, die aus 60—80 Proc. Mannit, Traubenzucker und einer Silbersalze leicht reducirenden Substanz besteht. Vielleicht dürfte die besondere Wirkung mehr der letzteren als dem Mannit zuzuschreiben sein?

cirenden Körper, wie der Wasserstoff, schien zur Ausdehnung des Versuches zu berechtigen und zur Erprobung der Wirkung eines anderen Zuckers, welcher derselben Klasse angehört, wie der Mannit, nämlich zur Prüfung des Quercits. Aber der Quercit zeigte unter genau denselben Verhältnissen kein Entwickelungsvermögen [1]) Demnach musste der Gedanke verworfen werden. — Unter allen Substanzen, die geprüft wurden, gab die Manna das rotheste Bild. In vielfacher Beziehung ist deren Wirkung bemerkenswerth.

III. Entwickelung mit Eisensalzen.

Ferrosulfat (Eisenvitriol) ist für sich allein unwirksam. Während Eisenvitriol auf trockenem Bromsilber bei Abwesenheit von Silbernitrat gar kein Bild gibt, erhält das Eisen in Verbindung mit organischen Säuren nach Carey Lea die Eigenschaft, das latente Bild in Abwesenheit eines löslichen Silbersalzes anzugreifen und zu reduciren und so ein sichtbares Bild zu erzeugen. — Verschiedene Säuren wirken sehr verschieden.

Ferrolactat (milchsaures Eisenoxydul, erhalten durch Auflösen von Ferrohydroxyd [Eisenoxydulhydrat] in wässeriger Milchsäure) verursacht eine gute und kräftige Entwickelung.

Ferrosalicylat (salicylsaures Eisenoxydul, in ähnlicher Weise hergestellt) gab ähnliche Resultate [2]).

Ferrosuccinat (bernsteinsaures Eisenoxydul) entwickelt auch sehr gut. Am besten bereitet man eine schwach saure Auflösung von Bernsteinsäure in Ammoniak und setzt dann Ferrosulfat so lange hinzu, als damit nicht ein Niederschlag entsteht [3]).

Ferrocitrat, Tartrat und Formiat (citronensaures, weinsaures und ameisensaures Eisenoxydul) geben auch Bilder, wirken aber viel schwächer als die drei vorerwähnten Salze [4]).

Kalium-Ferro-Oxalat (oxalsaures Eisenoxydul-Kali) ist das wirksamste der von Lea versuchten Ferrosalze. Lösungen von Eisenvitriol und Weinsäure, welche mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak alkalisch gemacht wurden, haben nach Lea keine entwickelnde Kraft. Wohl aber geben nach Versuchen von Eder und Tóth Gemisch von Eisenvitriol und citronensaurem Ammoniak und überschüssigem phosphorsauren Natron und Aetzammon oder kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak Entwickler für Bromsilber, wenn auch unvollkommen.

Eine ganze Reihe von Eisenentwicklern für Bromsilbergelatine gab Carey Lea [5]) an: 1. Gemische von oxalsaurem Kali mit schwefligsaurem Natron und Eisenvitriol (Oxalat-Sulfit-Entwickler [6]); 2. von oxalsaurem Kali und Eisenvitriol mit Borax (Oxalat-

---

1) Diese geringere Wirkung dürfte wohl auch ihre Begründung darin finden, dass Mannit alkalische Kupferoxydlösung reducirt, Quercit jedoch derselben widersteht. Quercit (Eichelzucker) wird durch Fällen des wässerigen Auszuges der Eicheln mit Kalk, Vergähren des Filtrates mit Hefe und Verdampfen in harten, leicht löslichen und weissen Krystallen erhalten.

2) Wirkt auf Bromsilbergelatine schwach (Eder).

3) Wurde von Barlineth für Bromsilbergelatine empfohlen (Brit. Journ. of Photogr. Bd. 17, S. 280 und 292; auch Phot. Mitth.); besitzt jedoch geringe Wirksamkeit (Eder).

4) Dasselbe fand Verfasser für citronensaures Eisenoxydul-Ammoniak.

5) Brit. Journ. of Phot. 1880. Bd. 17, S. 280 und 292; auch Phot. Mitth. 1880. — Daselbst finden sich genaue Recepte zu allen diesen Entwickler-Arten.

6) 30 g Kaliumoxalat, 4 g schwefligsaures Natron, 190 ccm Wasser, 10 g Eisenvitriol.

Borax-Entwickler); 3. eine Lösung von phosphorsaurem Eisenoxydul in oxalsaurem Ammoniak; 4. ein Gemisch von Eisenvitriol mit Brechweinstein (gibt ein Bild von goldbrauner Farbe); 5. Gemisch von Boraxweinstein und Eisenvitriol; 6. Gemisch von weinsaurem Ammoniak, Borax und Eisenvitriol.

Von allen diesen Entwicklern hat keiner Vorzüge vor dem Oxalat-Entwickler. Die unter 1., 2., 3. angeführten kommen ihm nahe, alle anderen stehen weit hinter ihm.

Unterphosphorige Säure mit Eisenfeile gesättigt, gibt ein Salz, welches nicht entwickelt; aber eine in der Wärme gemischte Lösung von Eisenvitriol und unterphosphorigsaurem Natron entwickelt rasch ein Bild. Die kalt gemischten Lösungen besitzen kein Entwicklungsvermögen, wohl aber erhalten sie dasselbe, wenn sie zum Kochen erhitzt werden und dann wieder erkalten. Dieser Entwickler zeigt nicht die geringste Neigung zur Schleierbildung. Er braucht aber leider eine lange Exposition und gibt in den Schatten mangelhafte Details (Carey Lea).

Der Effect der verschiedenen Entwickler auf Farbe und Charakter des Bildes ist oft sehr merkwürdig. Enthält die Bromsilber-Emulsion Jodsilber, so bekommt das mit Oxalat entwickelte Bild eine olivenschwarze Farbe; mit in weinsaurem Ammoniak gelöstem Ferrophosphat entwickelt, wird das Bild ziegelroth. Ein Gemisch von Eisenvitriol und neutralem weinsauren Natron ohne Bromkalium entwickelt auf Jodbromsilber-Emulsion ein rothbraunes Bild, nach Zusatz von etwas Bromkalium aber ein olivenschwarzes.

Von diesem Entwickler findet nur Anwendung: oxalsaures Eisenoxydul-Kali (Kalium-Ferro-Oxalat), d. i. eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxydul in oxalsaurem Kali, sowie eine ebensolche in oxalsaurem Ammoniak oder Natron (Eder[1]) oder in citronensaurem Kali (nach Abney[2]). — Weitere Details s. Cap. Bromsilber-Emulsion Bd. III.

IV. Entwickelung durch Säuren.

Mehrere organische Säuren, mit Alkalien zur schwach basischen Reaction übersättigt, wurden von Lea[3]) auf ein latentes Bild von Chlor-Brom-Jodsilber mit schwachem Erfolg zur Anwendung gebracht. — Cevadinsäure gab eine ziemlich erträgliche Entwickelung. Als ein Beispiel für den Umstand, dass die reducirende Wirkung gegen Silberhaloïde nicht immer nothwendig das Entwicklungsvermögen für das latente Bild in sich schliesst, mag erwähnt werden, dass Phenol, Glycerin- und Gentiansäure, welche ein bedeutendes Reductionsvermögen besitzen, durchaus nicht als Entwickler wirken.

Oelsäure gab ein lichteres Bild als der Grund. Santonin-, Sinapin-, Gummi-, Apfel-, Hippur- und andere organische Säuren erwiesen sich jede als beinahe oder gänzlich wirkungslos.

Vanadige Säure, welche als Kaliumvanadit, durch Kaliüberschuss stark alkalisch gemacht, verwendet wurde, blieb ohne Wirkung.

---

1) Eder's Theorie und Praxis der Photogr. mit Bromsilbergelatine. 1. Aufl. u. ff.

2) Phot. News. 1881. S. 483; s. ferner Eder's Theorie und Praxis der Photogr. mit Bromsilbergelatine, sowie das betreffende Capitel in diesem Werke.

3) Was Carey Lea unter Cevadinsäure verstanden wissen will, erscheint nicht recht klar. Cevadin, auch Hordeïn, wurde von Proust eine Substanz genannt, die beim Erwärmen der Gerstenstärke mit säurehaltigem Wasser in geringer Menge ungelöst zurückbleibt und welche sich beim Keimen der Gerste in Stärke verwandeln soll.

V. Entwickelung durch Harze.

Nahezu verwandt den Säuren waren die Harze, welche zumeist sich als mit Alkalien verbindungsfähig erwiesen. In Gegenwart eines Kaliüberschusses zeigten sie im Allgemeinen ein ausgesprocheneres Entwickelungsvermögen als die in dieser Richtung besonders hervorragenden Säuren. Darunter zeichnet sich das Guajacharz besonders aus. In schwacher Kalilauge gelöst, gibt es ein entschiedenes und kräftiges Bild, das kaum dem durch Pyrogallol erzeugten nachsteht. Tolubalsam und Colophonium oder gewöhnliches Harz zeigen beide mit Kali ein beträchtliches Entwickelungsvermögen, das jedoch entschieden geringer ist als das des Guajacharzes. Podophyllinharz entwickelte kräftig.

VI. Entwickelung durch ätherische Oele.

Die ätherischen Oele theilen mit den Harzen die Auflöslichkeit in Kalilauge und geben dann Flüssigkeiten, die mehr oder weniger entwickelnd wirken. Unter den von Lea untersuchten schien das Nelkenöl[1]) das wirksamste zu sein. Dessen Lösung in Kalilauge wirkt, stark mit Wasser verdünnt, allmählich auf das Bild, welches regelmässig und ohne Schleier hervortritt, so dass man die Entwickelungsflüssigkeit durch längere Zeit mit dem Papier in Berührung lassen kann, wodurch das Bild stetig an Kraft gewinnt. — Das grüne Oel der römischen Kamille zeigt beinahe gleiche Eigenschaften, wie das Nelkenöl, jedoch weit schwächer. — Das Pfefferminzöl wirkt nicht unähnlich der Oelsäure. Es scheint das Bild metallisch zu machen, indem es jene Stellen dunkel färbt, auf welche das Licht nicht eingewirkt hat und in dieser Weise ein gelbliches oder goldfarbiges Bild auf einem dunklen Grunde erzeugt.

VII. Entwickelung durch Basen.

Einige organische Basen wurden versucht, jedoch mit so geringem Erfolg, dass es Lea nicht der Mühe werth schien, die Untersuchung in dieser Richtung weiter fortzusetzen. — Codeïn fand Lea, erhöht, als Präservativ über eine Trockenplatte gegossen, wesentlich ihre Empfindlichkeit, zeigt sich jedoch völlig wirkungslos, wenn es mit Kalilösung auf ein latentes Bild gebracht wird. — Daturin gibt nur ein schwaches Bild.

VIII. Entwickelung durch Kupferoxydul-Ammoniak.

Die ammoniakalische Lösung von Kupferoxydul[2]) wird am besten erhalten, indem man ein Quantum Kupferdrehspähne in eine Flasche bringt, welche mit einem gut eingeschliffenen Glasstoppel versehen ist. Etwas schwarzes Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd wird hierauf zugesetzt und die Flasche mit stärkstem Ammoniak angefüllt. Der Zusatz einer kleinen Menge Kupfersalz befördert die Einwirkung. Zu diesem Zwecke kann Kupfersulfat (blauer Vitriol) verwendet werden in der Menge von einer

---

1) Das Nelkenöl wurde wegen seiner reducirenden Wirkung bereits von Drayton zum Belegen der Spiegel mit Silber benützt. (Dingler's polyt. Journ. Bd. 113, S. 214.)

2) Die reducirende Wirkung des Kupferoxyduls in ammoniakalischer Auflösung gegenüber den Silberverbindungen, insbesondere jedoch dem Chlorsilber, wurde im Jahre 1863 von E. Millon und A. Commaille ausführlich besprochen und damals nicht nur zur Silberbestimmung, sondern selbst zur Gewinnung des Silbers im Grossen empfohlen. (S. Comptes rendus LVI, S. 309. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie II, S. 212 und 213.)



Drachme (3,8879 g) auf 2 und 3 Unzen (62,2069—93,3104 g) flüssiges Ammoniak. Die Flasche wird durch eine Woche wiederholt tüchtig geschüttelt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos wird, worauf sie für den Gebrauch geeignet ist. Die Kupferdrehspähne haben das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt. — Diese Flüssigkeit, in der Menge von 10 Tropfen auf 1 Unze Wasser (28,8966 ccm) verwendet, bildet einen kräftigen Entwickler für empfindliches und exponirtes Papier. Sie bietet ein grosses Interesse, indem sie der einzige vollkommen unorganische Entwickler ist, der ein latentes Bild sichtbar macht bei völliger Abwesenheit eines löslichen Silbersalzes. Die Wirksamkeit wird, wie zu erwarten ist, wesentlich durch die Gegenwart gewisser organischer Substanzen gesteigert. Die organischen Säuren, soweit sie versucht worden, bringen diese Wirkung hervor. Letztere werden am zweckmässigsten nur in solcher Menge zugesetzt, dass sie einen Theil des Ammoniaks ungesättigt lassen und dass demnach die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt. — Milch- und Ameisensäure können als die Muster dieser organischen Säuren betrachtet werden. Beide erhöhen die Wirksamkeit der ammoniakalischen Lösung; unter denselben wirkt Ameisensäure kräftiger. Viele der Substanzen, welche mit Aetzkali verwendet, das latente Bild entwickeln, wirken in ähnlicher Weise, wenn sie mit Kupferoxydul-Ammoniak zur Anwendung kommen. Unter diesen mögen erwähnt werden: Guajac, Gallus-Gerbsäure und Manna.

Wird die Ameisensäure mit Kupferoxydul-Ammoniak verwendet und ist hierbei das Ammoniak im Ueberschuss, so können wir gegen Ende der Entwickelung eine frische Portion von Ameisensäure hinzugeben, welche hinreicht, um die Flüssigkeit sauer zu machen, und hierauf etwas Silbernitrat, so dass eine secundäre Entwickelung hervorgebracht wird. Lea hat auf diese Weise ein sehr kräftiges Bild erhalten. Dies scheint eine Eigenschaft zu sein, welche bisher nicht erkannt wurde und die erwarten lässt, dass die Ameisensäure mit Vortheil als ein Wiederentwickler benützt werden kann. — Die Wirkungsweise der Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak ist jedoch verschieden von der des Ammoniaks allein, da das Kupfer einen deutlich erkennbaren Einfluss übt und bedeutend die Kraft erhöht. Sensibilisirtes Papier, welches so lange exponirt wurde, dass die gewöhnliche alkalische Entwickelung leicht erfolgt, gibt durchaus kein Bild, wenn es mit reinem Ammoniak behandelt wird. Bei der Behandlung mit Kupferoxydul-Ammoniak wird das Bild leicht und rasch entwikelt. — Werden organische Substanzen zugesetzt, so wird die Farbe des hervorgerufenen Bildes dadurch bedeutend beeinflusst. Mit Ameisensäure wurde ein rein schwarzes Bild erhalten und mit Guajac ein nahezu schwarzes. Manna, Tannin, Pyrogallol und Milchsäure geben jedes für sich ein warmes Braun. Kaffee gab einen herrlichen lichten Ton.

IX. Entwickelung mit verschiedenen anderen Substanzen.

Jede vegetabilische Substanz, welche eine reducirende Wirkung ausübt (und deren Zahl ist sehr gross), liefert möglicherweise einen Entwickler. Folgemässig wirkt manches organische Präservativ, wenn es angewendet und auf der Platte belassen wird, in gewissen Fällen mit Aetzkali in der Weise, dass eine Entwickelung stattfindet. Daher können bisweilen empfindliche Schichten eine scheinbare Entwickelung erfahren, wenn sie nur mit Aetzkali behandelt werden. Es ist gewiss, dass die Wirksamkeit der organischen Substanz bisweilen durch langes Waschen nicht gänzlich aufgehoben wird. Lea hat also nach sehr langem Waschen auf gewissen Schichten sich bloss durch Aetzkali ein vollkommen sichtbares Bild entwickeln sehen, hinreichend kräftig, um dem Fixirungsmittel zu widerstehen. Bei Versuchen über neue Entwickelungsmethoden muss man sich diese Thatsache stets gegenwärtig halten, indem sonst

manchen Substanzen, die vollkommen wirkungslos sind, ein Entwickelungsvermögen zugeschrieben wird. Ammoniak hat ein viel geringeres Vermögen, diese Wirkung hervorzubringen und im Allgemeinen gibt es viele Substanzen, die unter der Einwirkung von Aetzkali entwickelnd wirken, während sie es in Gegenwart von Ammoniak nicht thun.

Nachfolgend werden die Reactionen verschiedener vegetabilischer Substanzen angegeben. Bei Untersuchung ihrer Wirkungsweise wurde der Absud durch einige Augenblicke mit sehr verdünnter Kalilauge gekocht und hierauf stark verdünnt auf das sensibilisirte und exponirte Papier gegossen.

Arecanuss, Aloë, Berberisrinde, Gerbholz und die Blätter der Bärentraube zeigten ein bedeutendes Entwickelungsvermögen.

Gnadenkraut, Ipecacuanha, Pimentnuss hatten eine wohl ausgesprochene, aber geringere Wirkung als die früher genannten Substanzen. — Die folgenden Stoffe zeigten eine geringe oder gar keine Wirkung, nämlich Lackmus, Safflor, Rutin, Bryonia, Stefanskörner, Zeitlose, Curcuma, Brechnuss, Caffeïn und Berberin.

Aceton mit einem Proberöhrchen, mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge erwärmt und dann mit der 10 bis 20fachen Menge Wasser verdünnt, bringt ein kräftiges Bild von eigenthümlich purpurfarbenem Ton hervor. Die Wirkung ist hinreichend lebhaft, um die Möglichkeit einer zukünftigen Anwendung vermuthen zu lassen. — Aldehyd hingegen, das nach seinen Eigenschaften ein bedeutendes Entwickelungsvermögen erwarten liess, liefert in derselben Weise, wie das Aceton angewendet, kein Resultat.

X. Pyrogollol und verschiedene Silbersalze.

Carey Lea[1]) untersuchte 1877 folgende Silbersalze auf ihre Entwickelungsfähigkeit: Lösliche Salze von solchen Säuren, welche mit Silber unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge liefern, wurden ausgewählt und damit sehr reines Papier getränkt. Nach dem Trocknen wurden die Papiere auf einer Lösung von 1 Th. Silbernitrat in 24 Th. Wasser schwimmen gelassen, die auf 1 Unze (30 ccm) einen Tropfen Salpetersäure von der Dichte = 1,28 enthielt. Der Silberüberschuss wurde hierauf ausgewaschen. Ein Theil der Papiere wurde gleich getrocknet, der andere eine Minute lang in eine Tanninlösung getaucht und wieder gewaschen. Die auf diese Art an der Oberfläche des Papieres gebildeten Salze wurden starkem zerstreuten Licht in einigen Fällen durch zwölf, in anderen durch sieben Secunden ausgesetzt. Dann wurden sie der Einwirkung von verdünnter Pyrogallollösung, die mit etwas kohlensaurem Ammon und Bromkalium versetzt war, unterzogen; letzteres dient zur Abschwächung der lebhaften Wirkung der anderen Bestandtheile. — Citronensaures und weinsaures Silber gaben sehr schwache Bilder. Ersteres war zu unregelmässiger Reduction sehr geneigt, das zweite nicht. — Silberplatincyanid gab ein kräftiges Bild, kräftiger als alle übrigen versuchten Substanzen, nur minder kräftig als das zum Vergleich benützte Bromsilber. — Schleimsaures Silber gab ein sehr schwaches Bild und war zu unregelmässiger Reduction sehr geneigt. — Pyrophosphorsaures Silber verhielt sich in gleicher Weise. — Arsenigsaures Silber gab ein ziemlich kräftiges Bild, das dem mit Silberplatincyanid erhaltenen zunächst kam, klar und frei war von unregelmässiger Reduction. — Schwefelcyansilber lieferte ein äusserst schwaches

1) Phot. Corresp. 1877. S 206. Nach Amer. Journ. of Science and Arts durch Brit. Journ. of Phot.



Bild mit sehr unregelmässiger Reduction. — Weinsaures Antimonoxydsilber gab ein schwaches Bild ohne unregelmässige Reduction. — Knallsaures Silber zeigte ein schwächeres Bild als das vorige, das aber dennoch klar war. — Salpetrigsaures Silber wirkte ähnlich wie das vorige. — Hippursaures Silber gab ein äusserst schwaches Bild mit sehr unregelmässiger Reduction. — Nachstehende Salze zeigten unter den oben erwähnten Bedingungen keine Spur eines entwickelungsfähigen Bildes: Salicylsaures, valeriansaures, bernsteinsaures, schwefligsaures, harzsaures, phosphorsaures, metaphosphorsaures, wolframsaures Silber, Ferrocyansilber, Nitroprussidsilber, chromsaures, kohlensaures, oxalsaures Silber. Wohl zu beachten ist, dass die Versuche auf die Erzeugung eines latenten Bildes beschränkt wurden, das durch Pyrogallol und Ammoniak entwickelungsfähig wird, dass daher die erwähnte Unempfindlichkeit als eine solche bei kurzer Belichtung und unter den angeführten Umständen betrachtet werden darf, verglichen mit der hohen Empfindlichkeit des Brom-, Jod- und Chlorsilbers bei einer verhältnissmässig kürzeren Exposition. — Was die Wirkung des Tannins betrifft, welches mit jedem der früher erwähnten Salze besonders versucht wurde, so ist wohl zu bemerken, dass nicht eine der geprüften Substanzen, welche ohne Tannin sich unempfindlich zeigte, durch das letztere empfindlicher wurde. Es schien zweifelhaft, ob das Tannin in einigen Fällen nicht die Empfindlichkeit erhöht; die Thatsache ist bei dem Umstande, dass die Empfindlichkeit bei den Silberhaloïden erhöht wird, besonders merkwürdig.

IV. Relative Empfindlichkeit verschiedener Processe.

Die relative Empfindlichkeit der verschiedenen photographischen Processe, speciell der Negativ-Verfahren, hängt von mehreren Umständen ab und wurde bereits im I. Bande, Erste Abth., S. 293 erörtert. Die Empfindlichkeit von photographischen Entwickelungs-Processen hängt ab:

1. Von der Qualität der Silber-Verbindung; 2. der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur des Entwicklers, sowie der Zeitdauer der Entwickelung; 3. der Art der Beleuchtung des photographischen Gegenstandes.

Im nassen Collodion-Verfahren (sowie auf Papier) mit Eisenvitriol oder saurer Pyro-Entwickelung ist Jodsilber und Jodbromsilber empfindlicher als Chlorsilber[1]).

Im Trocken-Verfahren mit Eisenoxalat oder alkalischer Pyrogallol-Entwickelung ist aber Bromsilber und Jodbromsilber das empfindlichste. Wird eine nasse Jod-Collodionplatte im Silberbade sensibilisirt, dann gewaschen, so ist sie mit alkalischem Pyro-Entwickler vielleicht 20 bis 30 mal weniger empfindlich als eine analog bereitete Bromsilber-Collodionplatte. Wird AgJ mit KJ-Ueberschuss und Gelatine $1/2$ Stunde gekocht, so ist sie ungefähr 20 bis 50 mal unempfindlicher als eine analoge $AgBr$-Gelatine-Emulsion (mit Oxalat-Entwickelung).

---

1) H. W. Vogel, Poggendorff's Annal. Bd. 119, S. 497. Jahresbericht für Chemie. 1863. S. 286.

Die Empfindlichkeit von Jodsilber in Collodion ist immer grösser, wenn es bei Gegenwart von $AgNO_3$ gefällt ist, als mit KJ. In beiden Fällen wird das gut gewaschene AgJ durch Tannin oder Gallussäure empfindlicher, ohne dass das mit KJ gefällte das erstere erreicht (Himes[1]). Tränkt man Jodsilber mit Jodkalium, Cyankalium, Bromkalium, Kochsalz, so wird es mit allen Arten von Entwickelung unempfindlicher und zwar um so mehr, je mehr von diesen Salzen zugegen ist[2]).

Ausserordentlich viel hängt von der Präparation der empfindlichen Platten ab. Wenn die Empfindlichkeit einer nassen Jodbrom-Collodionplatte = 1 (oder = 10 Grad in Warnerke's Sensitometer) ist, so kann man eine Jodbromsilber-haltige Bad-Gummi-Gallus-Collodion- oder Tannin-Platte = $1/5$ bis $1/8$, eine Taupenot-Platte = $1/10$ (mit saurer Pyro-Entwickelung), eine Chardon'sche Bromsilber-Collodionemulsion (mit alkalischer Entwickelung) = $1/2$, mit saurer = $1/4$ bis $1/8$ setzen. Bromsilber-Collodion mit Spuren von überschüssigem KBr und alkalischem Pyro-Entwickler wäre = $1/10$ oder $1/20$, dieselbe mit Tannin als Sensibilisator = $1/3$ oder $1/4$; Bromsilber-Collodion mit Spuren von $AgNO_3$ = $1/2$ oder $1/3$, welche Empfindlichkeit sofort um das 4fache sinkt, sobald etwas $NaCl$ oder NH_4Br zugesetzt wird.

Das ursprüngliche Daguerreotyp-Verfahren hatte vielleicht $1/15$ bis $1/30$ der Empfindlichkeit des nassen Collodion-Verfahrens; das moderne Bromsilbergelatine-Verfahren von gewöhnlicher Empfindlichkeit hat dagegen die 3 bis 30fache, ja sogar 100fache Empfindlichkeit des letzteren, je nach der Darstellungsweise.

Die Empfindlichkeit der Silberhaloïdsalze gegen Licht ist nicht nur durch die Präparation der Salze, sondern auch durch die Art der Entwickelung beeinflusst, was aus den vorstehenden Zahlen hervorgeht. Die alkalische Entwickelung mit Pyrogallol ist bei Bromsilber der sauren bedeutend überlegen, während bei Jodsilber das Umgekehrte der Fall ist. Um sehr viel übertreffen die neueren Rapid-Entwickler (z. B. Metol, Amidol, Rodinal) die früher gebräuchlichen schwächeren Entwickler.

Entwickler mit Gallussäure sind mit Brom-, Jod- und Chlorsilber weniger empfindlich als solche mit Pyrogallol. Mit Pyrogallol und Ammoniak (oder Eisenoxalat) kann man auf Bromsilber eine 100mal grössere Empfindlichkeit erzielen als mit Pyrogallol und Soda und viel

2) Phot. Archiv. 1865. S. 179.

3) Jodsilber-Bad-Collodionplatten werden durch Ueberziehen mit Chlorammonium-haltigem Eiweiss (mit $1/3$ Procent Salmiak) sehr unempfindlich; die Empfindlichkeit wird sofort wieder erhöht, wie man die Platte wäscht (Petschler und Mann, Kibbl, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 164).

Bromkalium. Bromsilbergelatine, welche mit Pyro und Ammoniak 4 mal empfindlicher als eine nasse Collodionplatte ist, erscheint mit Pyro und Essigsäure und Silbernitrat nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ so empfindlich etc.

Chlorsilbergelatine mit Pyrogallol und Soda ist etwa 20 fach empfindlicher, als mit neutralem Pyrogallol und 100 fach mehr als mit Hämatoxylin und Ammoniumcarbonat.

Warme Entwickler gestatten oft $^1/_2$ oder $^1/_3$ der Belichtung kalter Entwickler; dies gilt für die meisten Entwickler (Eisenvitriol und Silbernitrat, Eisenoxalat, Pyro und Ammoniak). Häufig aber holen letztere durch längere Entwickelung die ersteren ein.

Die Empfindlichkeit ist je nach der Natur des Lichtes verschieden. Z. B. erscheint Bromsilbergelatine bei dem Phosphorescenz-Licht des Warnerke-Sensitometers viel empfindlicher als eine nasse Jodsilber-Collodionplatte (vergl. Heft 2, S. 100 und 202), während die Differenz bei Tageslicht oder Gaslicht nicht so gross ist[1]). Ebenso schwankt die relative Empfindlichkeit mit der Tages- oder Jahreszeit, der Witterung (s. Bd. I, Erste Abth., S. 321), der Art der Lichtquelle (Bd. I, Erste Abth., S. 456).

Ueber die Wirkung der Sensibilisatoren s. Bd. I, Erste Abth., S. 251 und diesen Band, S. 31.

Dass die photographische Empfindlichkeit mit der photochemischen Färbung der Silbersalze nicht im Zusammenhange steht s. dieses Heft S. 3.

Weitere Details über die Empfindlichkeit der einzelnen Processe s. d.

1) Vergl. Bd. I, Erste Abth., S. 293.

FÜNFTES CAPITEL.

SOLARISATION UND UMKEHRUNG DES BILDES WÄHREND DER ENTWICKELUNG.

Unter Solarisation versteht man die Erscheinung, dass eine Brom-, Jod- oder Chlorsilberplatte bei einer bedeutend verlängerten Belichtung die Entwickelungsfähigkeit zum Theil oder gänzlich verliert. Im Anfange nimmt die lichtempfindliche Platte bei verlängerter Belichtung in immer höherem Grade die Eigenschaft an, sich im Entwickeln zu schwärzen (siehe I. Bd., Erste Abth., S. 261; ferner dieses Heft, S. 27. Nachdem diese Wirkung des Lichtes einen Höhepunkt erreicht hat, wird sie allmählich wieder zerstört; der Silberverbindung wird mehr oder weniger die Fähigkeit geraubt, sich im Entwickler zu schwärzen. Es trifft sich dann, dass die hellsten Partien im Negativ ganz durchsichtig werden und nicht mehr Deckkraft haben, als tiefe Schatten. Z. B. bei Landschaften erscheint der Himmel im Negativ durchsichtiger als das Laubwerk, was die Folge hat, dass im Positiv ein schwarzer Himmel gegenüber lichten Bäumen erscheint — mit anderen Worten es entwickelt sich (wenigstens theilweise) ein positives Bild statt eines negativen; deshalb nennt man diese Erscheinung auch Umkehrung des Bildes („the reversal of the image“) oder — weil sie in der Sonne am raschesten erfolgt — Solarisation.

Die fortgesetzte Lichtwirkung hebt hierbei scheinbar die angefangene auf oder richtiger gesagt: Bei kurzer Lichtwirkung entsteht eine Silberverbindung, welche entwickelungsfähig ist, bei längerer aber geht diese in eine solche über, welche wenig oder nicht entwickelungsfähig ist.

I. Eigentliche Solarisation.

Die Solarisations-Erscheinungen werden durch folgendes Experiment ersichtlich gemacht. Wird z. B. eine Bromsilbergelatine-Platte in einem Rahmen unter einem Schieber stückweise 1, 2, 3, 4, 5 Secunden dem

zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, dann entwickelt und fixirt, so erscheint die Platte in der Durchsicht wie Fig. 20. Das Negativ gewinnt an Dichte bis *C*; bei *D* nimmt die Dichte wieder ab, bei *E* ist die Dichte vielleicht ungefähr wie bei *A*. In Fig. 21 ist durch Verlängerung der Exposition die Solarisation weiter vorgeschritten. Von *B* nach *D* nimmt die Dichte immer mehr ab und bei *E* ist keine Reduction eingetreten, die Dichte ist gleich Null.

Ganz analog lässt sich das Experiment mit nassen Jodsilbercollodion-Platten (Eisenvitriol-Entwickler), sowie Chlorsilber- und Chlorbromsilber-Emulsion mit Entwickelung durchführen.

In ähnlicher Weise stellte H. W. Vogel fest, dass Jodsilber- und Bromsilberpapier (im Silbernitratbad präparirt), sowie Chlorsilberpapier mit saurer Entwickelung (Silbernitrat und angesäuerte Eisenvitriollösung) Solarisations-Erscheinungen zeigen. Es tritt dabei das merkwürdige Phänomen ein, dass das Bromsilberpapier am Lichte schon deutlich ge-

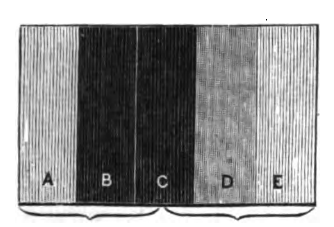


Fig. 20.

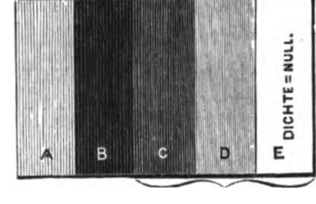


Fig. 21.

Solarisations-Erscheinungen.

schwärzt sein kann und dennoch im Entwickler die wenig oder nicht geschwärzte Partie sich am stärksten färbt [1]).

Die Zeitdauer, nach welcher Solarisation eintritt, variirt mit der Art des photographischen Processes. Frei von Solarisation ist kein Negativprocess, weder die Daguerreotypie, noch das nasse Collodion-Verfahren, noch das trockene Gelatine-Emulsions-Verfahren. Im Allgemeinen kann man sagen: Je unempfindlicher die Platte ist, um so länger muss man belichten, bevor Solarisation eintritt. Je nach der Natur der empfindlichen Platten muss man Bromsilbergelatine-Platten nach des Verfassers Experimenten mindestens 10000 mal länger exponiren, als zur Erzeugung eines gewöhnlichen Negativs nothwendig ist, um eine mehr oder weniger vollständige Solarisation zu erzielen (vergl. Bd. I, Erste Abth., S. 261).

Kogelmann schätzt, dass die Belichtungsdauer, welche das Negativ durch Solarisation zu einem Positiv umkehrt, 18000 mal länger ist, als

1) Phot. Archiv. 1863. S. 280.

zur Erzeugung eines normalen Negativs erforderlich ist (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 378), während nach A. und L. Lumière die 360000fache Belichtungszeit hierzu erforderlich ist (a. a. O. Seite 378).

Verfasser fand, dass eine Bromsilbergelatine-Platte bei verlängerter Exposition für Oxalat-Entwickler schon sehr stark solarisirt ist, bevor sie noch eine Spur der Bräunung zeigt. Hat eine Emulsionsplatte schon zuvor schwaches zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisiren, als wenn sie intact war. Unter Umständen zeigt eine vorbelichtete Platte schon nach einer 10 Secunden langen Belichtung bei Lampenlicht deutliche Solarisations-Erscheinungen.

Es ist jedoch auch die Art des Entwicklers von Einfluss auf die Solarisations-Erscheinungen. So z. B. können sehr helle Lichter einer mit Eisenoxalat oder starkem ammoniakalischen Pyro-Entwickler hervorgerufenen Bromsilber-Platte stark solarisiren; mit einem weniger kräftigen Entwickler wird aber die Platte noch normal entwickeln (z. B. mit Soda-Pyro-Entwickler, welcher viel Bromkalium enthält).

Ein Eisenoxat-Entwickler, welchem man viel Hyposulfit zusetzt, kehrt häufig das negative Bild einer Bromsilbergelatine-Platte in ein Positiv um (Eder). Ferner gibt Metol mit viel Ammoniak, sowie Amidol mit Ammoniak sehr leicht solarisationsähnliche Umkehrungen des Bildes (Kogelmann[1]). Besonders günstig auf derartige Umkehrungen negativer Bilder auf Bromsilbergelatine in Positive wirkt der Zusatz von Thiocarbamiden zum Eikonogen-Entwickler, wie Waterhouse genau studirte[2]). Waterhouse arbeitete auf Grund dieser Thatsachen eine Methode aus, um directe Diapositive in der Camera zu erzielen und empfiehlt hierfür:

A.	Eikonogen	5	Theile,
	Schwefligsaures Natron . . .	10	„
	Wasser	100	„
B.	Kohlensaures Natron (Krystalle .	4	„
	Wasser	100	„
C.	Phenylthiocarbamid	1	„
	Wasser	1000	„

(ev. bis zur Sättigung.)

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1894. S. 379.
2) Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1891. S. 283.

Man nehme gleiche Mengen von A und C und 2 Theile B und setze 100 Theilen des durch Mischung erhaltenen Entwicklers $^1/_2$ bis 1 Theil einer 10procentigen Bromkaliumlösung zu; wenn die Contraste stark sind, kann man auch einige Tropfen Ammoniaklösung zusetzen. Wenn man in Strichmanier ausgeführte Zeichnungen photographirt, kann man die Dunkelheit der Striche und die Reinheit der Zwischenräume erhöhen, indem man die Platte vor der Entwickelung mit verdünnter Salpetersäure von etwa 5 Procent oder mit einer 3 bis 4procentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali behandelt, und im Falle, dass das Bild sehr dunkel ist, kann man hellere Resultate erzielen, indem man die Platte nach der Entwickelung vor dem Fixiren mit einem Bade von 2 bis 3 Procent Bromkupfer behandelt, jedoch ist dies Bad, da es eine sehr stark abschwächende Wirkung hat, mit grosser Vorsicht anzuwenden und man muss deshalb die Platte nur gerade hineinbringen und dann sofort wieder abwaschen. Dasselbe gilt für die oben erwähnten Bäder mit Salpetersäure und doppeltchromsaurem Kali.

Die Resultate in der Umkehrung der Lichtverhältnisse sind nicht immer ganz vollkommene, besonders gilt dies bei starken Contrasten zwischen Licht und Schatten, und es können Linien hartnäckig ohne Umkehrung bleiben infolge ihrer Feinheit oder irgend einer Eigenthümlichkeit der Beleuchtung. Ferner ist dafür Sorge zu tragen, dass der zu photographirende Gegenstand äusserst gleichmässig beleuchtet wird. Dennoch sind im Allgemeinen die Resultate, welche man auf diese Weise mit geeigneten Platten erhalten kann, ziemlich ebenso gute, als die auf gewohnlichem Wege gewonnenen, wobei man durchsichtige Bilder mittels derselben Platten in der Camera nach einem Negative herstellt. Für Ansichten und Aufnahmen im Freien ist das Verfahren noch nicht vollkommen genug infolge der Schwierigkeiten, welche es verursacht, eine vollständige Umkehrung der Lichtabstufungen des Himmels und des Vordergrundes zu gleicher Zeit herbeizuführen.

Dies selbe Verfahren lässt sich auch zum Photographiren von Halbton-Zeichnungen benutzen, dabei hat man jedoch grosse Sorgfalt anzuwenden hinsichtlich der Exposition wie der Vermeidung zu starker Contraste zwischen Licht und Schatten, weil die stark beleuchteten Theile zu lange exponirt werden können und dann die Umkehrung nicht eintreten lassen. Andrerseits muss man auch eine zu kurze Exposition vermeiden, weil dabei die Schatten zu dunkel werden und im Detail nicht deutlich sind.

Allylthiocarbamid oder Thiosinamin bringt gute Umkehrungen hervor, wenn es mit Eikonogen gemischt wird, so dass 1 Theil der ge-

sättigten Lösung auf 100 Theile des Entwicklers kommen, jedoch statt der Phenylthiocarbamidlösung Wasser zugesetzt wird. Es ruft auch mit Hydrochinon- und Pyrogallol-Entwicklern, welche schwefligsaures Natron enthalten, Umkehrung hervor, jedoch ist dieselbe im letztgenannten Falle keine sehr befriedigende. Gute Umkehrungen bei Halbtonbildern sind mit Thiosinamin in einem Eikonogen-Entwickler erzielt, welcher etwa 20 Procent einer 10procentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali enthielt.

Thiocarbamid oder Sulfurea ist ein sehr kräftig wirkendes Beschleunigungsmittel für Gelatine-Trockenplatten und kehrt das Bild um, wenn es in sehr kleinen Mengen dem Eikonogen-Entwickler zugesetzt wird. Jedoch scheint diese Substanz nicht zu handhaben zu sein und liefert keine guten practischen Resultate, wenngleich ihre Wirkung noch nicht völlig aufgeklärt ist.

[Ueber andere ähnliche Erscheinungen s. S. 79 und 80.]

II. Theorie der Solarisations-Erscheinungen.

Ueber den Verlauf der Solarisations-Erscheinungen unter dem Einflusse des Sonnenspectrums auf verschiedene photographische Platten wurde bereits im I. Bande, Erste Abth., S. 266 dieses Werkes berichtet und dabei der Beobachtungen Abney's Erwähnung gethan, dass „die Umkehrung des Bildes meist herbeigeführt wird durch Oxydation der im Lichte gebildeten niedrigen Bromstufen des Silbers“ [1]).

Abney untersucht aber auch die Solarisations-Erscheinungen, welche im diffusen Tageslichte auftreten, genauer [2]). Er präparirte eine Jodsilberplatte (mittels des nassen Collodion-Verfahrens), belichtete einige Augenblicke mit dem zerstreuten Tageslichte, wusch mit Wasser, übergoss mit Jodkalium-Lösung, exponirte in der Camera und konnte nun mittels saurem Pyro und Silbernitrat-Entwickler ein positives Bild entwickeln (sogen. „Umkehrung des Bildes“, weil ein Positiv statt eines Negativs entsteht).

Jodkalium, Bromkalium, Kaliumbichromat, Kaliumhypermanganat, Wasserstoffhyperoxyd, verdünnte Mineralsäure begünstigen sehr das Entstehen eines „umgekehrten Bildes“ auf vorbelichtetem Jod- oder Bromsilber, sei es nun eine Collodion- oder Gelatineplatte; also bescheunigen oxydirende Substanzen die „Umkehrung des Bildes“.

---

1) Durch Druckfehler steht a. a. O. S. 266, Zeile 20 von unten: „wird nicht herbeigeführt“ durch Oxydation, statt: „wird meist herbeigeführt...“ (Anm. d. Verf.).

2) Phot. News. 1880. S. 435; aus Philos. Magazine.



Dagegen entsteht nach **Abney** niemals ein umgekehrtes Bild, wenn man Sauerstoff und Feuchtigkeit von der Platte ausschliesst, z. B. wenn man sie in einer Atmosphäre von Wasserstoff, unter salpetrigsaurem oder schwefligsaurem Kali, Benzin etc. exponirt. Ueberzüge von Gallussäure, Tannin etc. im alten Collodion-Trockenverfahren wirkten also der Umkehrung des Bildes entgegen.

Für die photographische Praxis ist der **Abney**'sche Satz wichtig: Die Umkehrung (Solarisation) wird meistens herbeigeführt durch die Oxydation der in der ersten Phase durch Licht gebildeten niederen Jod- oder Bromstufen des Silbers; diese Oxydationsproducte sind weniger entwickelungsfähig als die letztgenannten.

Im nassen Collodion-Verfahren erweist sich nach **Abney** das Silbersubjodid im Lichte rascher oxydirbar als das Subbromid; deshalb solarisiren Jodplatten in diesem mehr als Bromplatten. Jodsilber und Silbernitrat (nasses Collodion-Verfahren) bildet im Lichte neben Subjodid Silberjodat (jodsaures Silber) und Salpetersäure, das sind oxydirende Substanzen, welche aus Jodiden Jod frei machen und die Solarisation fördern.

Bei Collodion-Trockenprocessen, in welchen „Präservative" benutzt werden, sind Solarisations-Erscheinungen seltener; sind die Präservative alkalisch, so absorbiren sie Jod und Brom und schützen vor Solarisation. Auf organische Substanzen kann Brom nach **Abney** in zweierlei Weise wirken: 1. Es entsteht als Nebenproduct Bromwasserstoffsäure, 2. Hydroxyl [1]). Bromwasserstoff greift das entwickelungsfähige Bild stark an; es ist nöthig sie zu beseitigen, z. B. durch Soda, welche man der Schicht einverleibt. Diese Bedingung ist bei den meisten Collodion-Trockenprocessen gegeben, deshalb geben sie nicht häufig Solarisation. Wird Hydroxyl (Wasserstoffhyperoxyd) frei, so zerstört dieses bald das latente Bild. **Abney** hält für wahrscheinlich, dass bei Gelatineplatten Hydroxyl entsteht und entweder die Gelatine oder das Silbersubbromid oxydirt [2]); Kaliumnitrit wird hier ein Gegenmittel gegen Solarisation sein [3]).

Geht man bei der Exposition der Daguerreotyp-Platten über die richtige Zeit um das Mehrfache hinaus, so wird das Weiss des Hemdes (beim Entwickeln) blaugrau, dunkelblaugrau, endlich schwarzblau und das Schwarz des Kleides wird dabei in Dunkelgrau, Lichtgrau, endlich in Weiss übergehen [4]).

---

1) $C_nH_mO_p + 2Br = C_nH_{m-1}O_pBr + HBr$
Organische Substanz + Brom = Organisches Bromid + Bromwasserstoff.
Oder: $C_nH_yO_zHO + Br = C_nH_yO_zBr + HO$
Organische Substanz + Brom = Organisches Bromid + Hydroxyl.

2) **Abney** bemerkte, dass eine Bromsilbergelatine-Platte welche am Sonnenlichte geschwärzt wurde, an den geschwärzten Stellen schwerer in Wasser löslich wurde; er schloss daraus, dass eine Oxydation der Gelatine vor sich gegangen ist.

3) Nach **Abney**'s „Instructions in Photography". 1882. S. 20.

4) **Horn**'s Phot. Journal. 1854. Bd. 1, S. 4.

Moser erklärte die Solarisations-Erscheinungen als rein physikalische Erscheinung, weil er dasselbe bei seinen Hauchbildern (s. Bd. I, Erste Abth., S. 182) beobachtete [1].

III. Mehrfache Wiederholung der Solarisations-Erscheinungen bei verlängerter Belichtung.

Bis jetzt war nur von einer einfachen Solarisation oder Umkehrung des Bildes die Rede. Dieselbe kann aber auch mehrmals hintereinander auftreten.

Moser beschrieb schon 1842 und 1843 diese Solarisations-Phänomene ganz genau. Er beobachtete damals, dass dieselben sich in einer gewissen Reihenfolge wiederholen können und that der verschiedenen Phasen der Solarisation bei Daguerreotyp-Platten in folgender Weise Erwähnung [2]. „In der Camera obscura empfängt das Jodsilber zuerst das längst bekannte negative Bild (normales Daguerreotyp); bei fortgesetzter Wirkung des Lichtes geht das Bild in ein positives über. Allein auch hiermit hat die Wirkung des Lichtes ihr Ende nicht erreicht. Ich habe es wahrscheinlich gemacht, dass es Bilder noch höherer Ordnung geben müsse und in neuerer Zeit habe ich in der That schon einige Male das dritte Bild erhalten, welches negativ ist, und hoffe auch das vierte zu sehen, welches dann wiederum positiv sein wird."

Janssen [3]) beobachtete 1880 bei der Anwendung des directen Sonnenlichtes auf Bromsilbergelatine- oder Tannin-Trockenplatten (gelegentlich der Photographie der Sonne) bei fortwährend verlängerter Exposition folgenden Verlauf der Solarisations-Erscheinungen:

1. Das gewöhnliche negative Bild.
2. Nach längerer Belichtung einen ersten neutralen Zustand; die Platte wird gleichmässig dunkel bei der Einwirkung des Entwicklers.
3. Ein positives Bild, das dem ersten neutralen Zustande folgt.
4. Einen zweiten neutralen Zustand, der dem ersten entgegengesetzt ist und wo die Platte unter dem Einflusse des Entwicklers gleichmässig hell wird.

---

1) Wird eine Medaille erwärmt und auf eine metallische polirte Silberplatte gelegt, so kann man durch Hauch oder Quecksilberdampf das Bild sichtbar machen, selbst wenn das Experiment im Dunkeln vorgenommen wurde. Wird die Medaille sehr lange auf der Silberplatte gelassen, so wird der Hauch oder Quecksilberdampf das umgekehrte Bild geben (also wird gleichfals das Bild „solarisirt").

2) Poggendorff's Annalen. 1843. Bd. 58, S. 107.

3) Comptes rendus. Juni 1880. Bd. 90, S. 1447 und Bd. 91, S. 199. Moniteur de la Phot. 1880. S 114. Beibl. zu den Annal. d. Physik und Chemie. 1880. S. 615.

5. Ein zweites negatives Bild (Negativ zweiter Ordnung), das dem gewöhnlichen negativen Bilde ähnlich ist, aber sich von demselben unterscheidet durch die Zwischenzustände, durch die es von demselben getrennt ist und die enorme Differenz der Lichtintensität, die nothwendig ist, um dasselbe zu erhalten.

6. Ein dritter neutraler Zustand, wo das negative Bild zweiter Ordnung verschwindet und durch eine gleichmässig dunkle Färbung ersetzt ist.

Die Intensität des Lichtes, welche erforderlich ist, um das zweite negative Bild zu erhalten, ist 100000 mal so gross, wie die, welche das gewöhnliche negative Bild gibt.

Diese verschiedenen Phasen der Solarisation nach Janssen sind nur im intensivsten Sonnenlichte (unter Anwendung von Refractoren) zu erhalten. A. und L. Lumière konnten den „zweiten neutralen Zustand" nach Janssen nicht erhalten, selbst nicht, als sie die Expositionszeit 10480000000 mal länger als bei der ersten Phase (gewöhnliches Negativ) genommen hatten (Eder's Jahrb. f. Phot. f. 1894. S. 378).

IV. Anwendung der Solarisations-Erscheinungen zur Herstellung directer Positive in der Camera.

Wenn man versucht, durch reichliche Ueberexposition einer Bromsilbergelatine-Platte in der Camera das Negativ (durch Solarisation) in ein Positiv umzukehren, so gelingt dies in der Regel nicht, weil meistens Zwittergebilde vom Solarisationsdiapositive (in den Lichtern) und dem ursprünglichen Negative (in den Schatten) entstehen. Dies ist besonders der Fall, wenn man gewöhnliche Entwickler verwendet. Zusätze von Thiocarbamid etc. (s. S. 74) befördern die Entwickelung der Solarisation, allein auch in diesem Falle ist es schwierig eine practische Methode zur Herstellung directer Positive in der Camera damit zur Durchführung zu bringen.

Weitaus besser verläuft der Process, wenn man eine Bromsilbergelatine-Platte mit 3 bis 4 procentiger Kaliumbichromat-Lösung badet, trocknet, unter einer Matrize dem Lichte exponirt, bis ein deutliches braunes Bild erschienen ist, wonach man wäscht und mit Eisenoxalat entwickelt. Hierbei entsteht ein umgekehrtes Duplicat, welches vollkommene Umkehrungs-Erscheinungen zeigt. Man hielt diesen Process, welcher zur Herstellung verkehrter Duplicatnegative practisch in Verwendung steht, anfangs für eine reine Solarisations-Erscheinung (Bolas), jedoch ist dies nicht der Fall, sondern das Chromat wird mit Gelatine an den belichteten Stellen mehr oder weniger unlöslich und stösst den Entwickler ab, während die weniger belichteten Stellen hinlänglich ge-

nügend Licht bekommen haben, dass dort das Bromsilber durch Entwickler geschwärzt wird, während diese schwache Lichtwirkung ein Unlöslichwerden der Gelatine noch lange nicht herbeigeführt hat (Eder). [Die Details dieses Processes, sowie des Obernetter'schen s. Bd. III dieses Werkes: „Photographie mit Bromsilbergelatine".]

V. Umkehrungen des Bildes, welche der Solarisation ähnlich sind.

Es sind zahlreiche Fälle bekannt, dass unter gewissen Umständen eine spätere Lichtwirkung die vorhergegangene aufheben kann.

Lassaigne scheint der erste gewesen zu sein, welcher 1839 beobachtete, dass Chlorsilberpapier, welches vom Lichte geschwärzt wurde, im Lichte wieder entfärbt wird, wenn man es mit Jodkalium-Lösung überstreicht[1]. Fyfe[2] bestrich ein am Lichte geschwärztes Silberphosphat- oder Chlorsilberpapier mit Jodkalium-Lösung (1:30), worauf es sich im Lichte bleichte und unter einem Kupferstich somit ein positives Bild gab, welches durch Waschen mit Wasser fixirt wurde (Hyposulfit ist besser). Ungefähr zur selben Zeit studirte Hunt dieselbe Erscheinung und zwar genauer als die Genannten[3]. John Herschel präparirte Papier mit Bleiacetat, Jodkalium und Silbernitrat, liess es an

1) Compt. rend. Bd. 8, S. 547. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 63.

2) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 74, S. 64. Edinb. new. philos. Journ. 1839. S. 144. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 17.

3) Hunt tränkte Papier mit einer Chlorid-Lösung, trocknete es, bestrich es dann mit einer Silberlösung (12 Th. Silbernitrat, 72 Th. Wasser und 24 Th. Alkohol) mittels einer Sammetbürste, und setzte es sofort dem Sonnenlichte aus; das Auftragen der Silbersolution in der Sonne erfolgt so oft, bis ein schönes Chokoladebraun gleichmässig die ganze Fläche überzieht. Hierauf wird die Lösung eines Jodsalzes mit einer zarten flachen Bürste auf beiden Seiten aufgetragen und in einem Copirrahmen unter einer Zeichnung den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die Concentration der Jodsalzlösung übt einen grossen Einfluss auf das Bleichen in der Sonne (z. B. braucht eine Jodkalium-Lösung 1:4 zum Bleichen in der Sonne 12 Minuten, eine Lösung 1:16 aber nur 4 Minuten, dagegen eine Lösung 1:48 wieder 12 Minuten): Jodammonium wirkt rascher als Jodkalium, besonders gut aber Jodbarium, am raschesten eine filtrirte Lösung von 40 Th. Jodbarium gelöst in 480 Th. Wasser mit 5 Th. Eisenvitriol und 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Waschen mit Wasser fixirt das Bild auf lange Zeit. Merkwürdiger Weise dunkeln solche Photographien aber in der Sonne nach, indem die dunklen Stellen noch schwärzer werden, während die hellen anfangs nicht verändert werden (Talbot, Hunt); im Dunkeln wird die gelbe Farbe wieder hergestellt (Hunt's Researches on Light. 1844. S. 74 und 81. Hunt's Photography. 1851. S. 56. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 78, S. 359 und 424. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 25).

der Sonne schwärzen, überzog es mit Jodkalium-Lösung, worauf die Sonne das Papier bleichte[1]). Dieselbe Beobachtung machte Verignon mit geschwärztem Chlor-Bromsilberpapier[2]) und Grove[3]) mit geschwärztem Talbot'schen Calotyp-Papier[4]); Grove säuerte die Jodkalium-Lösung (1:20) mit etwas Salpetersäure an, was auch Abney empfahl[5]), welcher letztere auch denselben Effect mit Bromkalium, starker Zinkjodid- oder sehr verdünnter Eisenjodid-Lösung erzielte.

Die Bleichung des geschwärzten, dann mit Jodkalium-Lösung bestrichenen Chlorsilberpapieres erfolgt nach Hunt[6]) nur unter violetten Gläsern; unter grünen Gläsern schreitet die Schwärzung an jenen Stellen, welche mit den Weissen des Kupferstiches correspondiren, noch weiter vor; unter rothen Gläsern bleibt die Schwärzung unter den Weissen unverändert, jedoch hellen sich die Stellen unter den schwarzen Strichen auf, was einer blossen Wärmewirkung zuzuschreiben ist, weil ein frisches Eisen denselben Effect macht.

Der Grund des Bleichens geschwärzter Chlor-, Brom- oder Jodsilberschichten bei Gegenwart von Jodkalium unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ist der folgende: Licht scheidet aus Jodkalium, besonders bei Gegenwart von Sauerstoff und Säuren. Jod aus (s. Theil I, S. 167 und S. 368), verbindet sich mit dem geschwärzten Silbersalz (Silbersubchlorid etc.) und bildet hellgelbes Jodsilber ($Ag_2 Cl + J = Ag Cl + Ag J$).

Obwohl diese Verfahren keinerlei Entwickelung beanspruchen, so gehören sie doch hierher, weil ganz analoge Negativ-Verfahren existiren, welche sich durch diese Vorgänge erklären lassen.

Exponirt man nämlich eine empfindliche Jodsilberschicht (nasses Verfahren) einige Secunden dem Lichte, wäscht ab und übergiesst es mit Jodkalium-Lösung und exponirt dann, so zerstört das Licht nunmehr den ersten entwickelungsfähigen Eindruck und der Entwickler bringt ein positives Bild statt dem normalen negativen hervor.

Poitevin theilte der französischen Gesellschaft der Photographie im October 1859 dieses Verfahren mit[7]). Nach Poitevin soll nicht nur Jodkalium die Eigenschaft haben, unter dem weiteren Einflusse des

1) Philosoph. Transactions for 1840. Article 48. Phot. News. 1880. S. 435.

2) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 76, S. 37. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 74.

3) Technologist. 1845. S. 164. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 95, S. 141. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. S. 17.

4) D. i. Jodsileerpapier mit Gallussäure.

5) Phot. News. 1880. S. 435.

6) Ebendaselbst.

7) Bull. Soc. franç. Phot. 1859. S. 314. Poitevin's Traité des impressions. 1883. S. 114. Poitevin wusch die im Silberbad sensibilisirte Jod-Collodionalbumin-

Lichtes den ersten Lichteindruck auf Jodsilber zu zerstören, sondern auch andere Salze, wie Cyankalium und Cyankalium gesättigt mit Jodsilber (starke Wirkung); Bromkalium, Jod- und Bromkalium gesättigt mit Jodsilber, Kaliumbichromat, Kaliumbichromat mit etwas Schwefelsäure, Salzsäure (schwächere Wirkung); dagegen fand er neutrales Kaliumchromat und verdünnte Schwefelsäure ohne Wirkung.

Sabatier beobachtete, dass ein negatives Bild auf einer nassen Collodionplatte sich in ein Positiv verwandelt, wenn während der Entwickelung[1]) des Negatives plötzlich das Tageslicht darauffällt. Das Negativ hört sofort auf, sich weiter zu entwickeln, es kehrt sich um und nach kaum einer Minute geht es in ein vollständiges Positiv über[2]). De la Blanchère, sowie Rutherford und Seely machten dieselbe Beobachtung.

Seely gab dafür zuerst in der Sitzung der amerikanischen Gesellschaft vom 9. Januar 1850 eine sehr treffende Erklärung, welche das ganze Phänomen verständlich macht. Der Beginn der Entwickelung ist oberflächlich und nur dort, wo das Licht einen Eindruck hinterlassen hat. Ueber die belichteten Theile legt sich ein Häutchen von metallischem Silber, welches halb undurchsichtig ist, so dass, wenn die Platte dem zerstreuten Lichte ausgesetzt wird, das bereits abgelagerte Silber als Schutz dient, während an anderen Theilen die Schicht frei liegt, um den neuen Eindruck des Lichtes aufzunehmen. Da der Eindruck kräftiger ist, als der erste, so findet die Entwickelung daselbst statt, d. h. in den Schatten[3]).

H. W. Vogel gibt eine ähnliche Erklärung[4]), er sagt, dass das ins Dunkelzimmer dringende Licht die noch unbedeckten Jodsilbertheile sofort sehr kräftig afficirt, während die mit Silberniederschlag bereits

---

oder Gelatine-Platte mit Wasser, setzte dann durch einige Secunden dem diffusen Tageslichte aus, übergoss dann im Finstern mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium (1:25; selbe darf kein freies Jod enthalten). Diese Platte exponirte er nun in der Camera etwa dreimal so lange als zur Erzielung eines gewöhnlichen Negativs nöthig gewesen wäre. Hierauf wusch er mit destillirtem Wasser das Jodkalium weg, tauchte in ein Silbernitrat-Bad (1:40) und entwickelte dann mit dem gewöhnlichen freien Eisenvitriol- oder Pyro-Entwickler. Poitevin legte solche directe Positive 1860 der französchen Gesellschaft vor (Bull. Soc. franç. 1860. S. 32. Poitevin's Traité des impressions. 1882. S. 114).

1) Richtiger: „nach fast beendigter Entwickelung“.

2) Bull. de la Soc. franç. Phot. 1862. Horn's Phot. Journ. Bd. 18, S. 50; Bd. 19, S. 37.

3) Seely, Amer. Journ. 1860. Bd. 2, S. 252. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1851. Bd. 3, S. 49.

4) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 124.

bedeckten durch diesen geschützt, nicht angegriffen werden. Das Resultat ist, dass sofort in den Schatten eine äusserst energische Entwickelung beginnt, die natürlich eine Umkehrung des Bildes bewirken wird, falls das in die Dunkelkammer gefallene Licht nur hinreichend intensiv und die vorhergegangene Entwickelung nicht sehr kräftig war.

Wird Jodsilber (Collodionplatte) unter einer sehr verdünnten Fixirnatron-Lösung in der Camera belichtet und mit saurer Eisen- und Silber-Entwickelung hervorgerufen, so entsteht kein Negativ, sondern ein Positiv. Aehnlich wie die verdünnte Fixirnatron-Lösung wirkte eine ältere Lösung von essigsaurem Natron (H. W. Vogel).

Wenn man ein Collodion-Negativ (nasses Bad-Verfahren, freie Entwickelung) auf gewöhnliche Weise entwickelt, dann wäscht, mit einem alkalisch reagirenden Silberbade bedeckt und dann neuerdings entwickelt, so bildet sich ein positives Bild (in Durch- und Aufsicht). Es bildet sich alsdann ein Niederschlag, der sich an die nicht belichteten Stellen des Bildes legt und so ein positives Bild erzeugt[1]).

1) Barreswil und Davanne, Chimie photogr. S. 150. H. W. Vogel, Monatsblätter. 1862. I, S. 232; dieses Verfahren liefert nur theilweise positiv erscheinende Bilder.

SECHSTES CAPITEL.

DAS ZURÜCKGEHEN DES LATENTEN BILDES.

Verstreicht zwischen der Exposition und der Entwickelung einer photographischen Platte eine lange Zeit, so verschwindet in den meisten Fällen der Lichteindruck allmählich wieder und das Bild wird viel schwächer und unvollkommener als es geworden wäre, wenn man es unmittelbar nach der Exposition entwickelt hätte.

Bei Bromsilbergelatine-Trockenplatten ist durch zahlreiche Experimente nachgewiesen, dass eine belichtete Platte mehrere Jahre lang das latente Lichtbild festzuhalten vermag und dann bei der Hervorrufung ein ebenso vollkommenes Negativ gibt, als man es durch die Entwickelung unmittelbar nach der Exposition erhalten hätte. Allerdings verhalten sich nicht alle Bromsilbergelatine-Platten gleich. Manche Sorten erleiden schon nach mehreren Monaten eine derartige Veränderung, dass sich das Bild nur mehr flau und schleierig entwickeln lässt. In diesen Fällen ist meistens die Qualität der Emulsion, mitunter auch schlechte Verpackung die Ursache, dass die Platten rasch „schleierig" werden; in diesem Falle bringt ein normaler Entwickler eher einen starken Schleier zum Vorschein, bevor das Lichtbild erscheint; Zusatz von viel Bromsalz hält den Schleier zurück, aber auch das Erscheinen des Bildes und somit kann man ein richtig exponirtes Bild nicht mehr mittels solcher alter Platten erhalten. Das scheinbare Zurückgehen des Lichtbildes bei Bromsilbergelatine-Platten ist in der Regel, vielleicht immer, auf Selbstzersetzung der Bromsilbergelatine durch „Schleierbildung" zurückzuführen. Gute, klar arbeitende und an und für sich haltbare Plattensorten halten auch das latente Lichtbild sehr vollkommen fest, jedoch wird man stets gut thun, reichlich zu belichten, damit man (nach mehreren Monaten) mit einem bromkaliumhaltigen, langsam arbeitenden Entwickler hervorrufen und etwa dennoch eintretende allgemeine Schleier zurückhalten kann. Das latente Lichtbild, welches bei allen diesen Emulsionsplatten mittels chemischer Entwickelung hervorgerufen wird, besitzt also einen hohen Grad von Beständigkeit.

Mit dem Verschwinden des Lichteindruckes bei verschiedenartig präparirten Jodsilberplatten mit physikalischer Entwickelung hat sich Reissig[1]), Carey Lea[2]) und H. W. Vogel[3]) beschäftigt. Wird reines Jodsilber (auf einem versilberten Glasspiegel durch Baden in einer Lösung von Jod in Jodkalium dargestellt), welches kein überschüssiges Silbernitrat enthält, sehr bald (in trockenem Zustande) belichtet, dann 36 Stunden lang ins Dunkle gelegt, so verliert sie den latenten Lichteindruck (Carey Lea, Reissig), wogegen das mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte Jodsilber (auf Collodion), unter einer Silbernitrat-Lösung oder nach dem Abwaschen mit Wasser in feuchtem Zustande aufbewahrt, nach Reissig seinen Lichteindruck „unbegrenzt lange Zeit" behält; allerdings bestreitet Carey Lea die letztere Angabe[4]). Reissig dagegen hält daran fest, dass reines Jodsilber im Lichte nur physikalisch verändert werde und das latente Lichtbild bald verliert, dass dagegen Jodsilber mit Silbernitrat chemisch verändert werde und nach wochenlangem Liegen die Entwickelung des Bildes mit Eisenvitriol und Silbernitrat erlaubt. Daguerreotyp-Platten gehen nach Draper, beim Aufbewahren im Finstern, bald zurück[5]).

Daraus geht hervor, dass die Präparation der lichtempfindlichen Schicht auf das „Zurückgehen des Bildes" grossen Einfluss nimmt.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Trockenplatten constatirt. Die ersten genauen Versuche in dieser Richtung wurden durch Carey Lea veranlasst. Jodbrom-Bad-Trockenplatten auf Collodion (also mit überschüssigem Silbernitrat präparirt), welche nach Russel's Verfahren mit Tannin präservirt waren, hielten den Lichteindruck durch einen Monat ganz gut; zwei Monate nach der Exposition entwickelte sich das Bild nicht so gut. Mit jedem weiteren Monate wurde ein schlechteres Resultat erhalten, die Platten entwickelten sich immer langsamer und wurden immer mehr verschleiert. Nach sechs Monaten wurde nur ein ganz mattes Bild erhalten, nach acht Monaten erschien nichts mehr als die Spnr eines Bildes[6]).

---

1) Phot. Corresp. 1866. S. 124; 1867. IV, S. 53.

2) Phot. Corresp. 1866. S. 129 u. 1867. S. 53. Philadelphia Photographer. April. 1866.

3) Phot. Corresp. 1867. IV, S. 53; s. auch Phot. Archiv. 1866. VII, S. 157 und 313. Brit. Journ. of Phot. 1866. XIII, S. 160.

4) Carey Lea badete eine Jodbrom-Collodionplatte im Silberbade (nasses Verfahren), exponirte sie einige Stunden dem zerstreuten Tageslichte, wusch mit Wasser, liess über Nacht stehen und exponirte dann unter einem Negative einige Secunden dem Tageslichte; Eisenvitriol und Silbernitrat brachte dann ein klares Bild zum Vorscheine.

5) Testelin, Essai de théorie sur la formation des images phot. 1860. S. 15.

6) Phot. Archiv. 1867. VIII, S. 139.

Auch Vidal stellte über das Zurückgehen des Bildes auf Tanninplatten Versuche an [1]) und fand, dass schon 18 Tage nach der Belichtung das Bild nur mehr höchst unvollkommen und schwach entwickelt werden konnte. Er empfahl Tanninplatten, die man erst 17 bis 20 Tage nach der Exposition entwickeln kann, wenigstens 7 bis 10mal länger zu belichten als solche, die man am nächsten Tage entwickelt. Diese Angabe bestätigte dem Verfasser Herr Burger, Hofphotograph in Wien, durch eine gütige Privatmittheilung auf Grundlage seiner Erfahrungen bei einer Expedition in die arktischen Regionen.

Trockene Jodbromsilber-Collodionplatten, im Silberbade sensibilisirt und nach England's Verfahren mit Albumin (richtiger gesagt: Silberalbuminat) präservirt, halten den Lichteindruck lange fest; sieben Wochen nach der Belichtung entwickelt, hatten sie nicht im geringsten gelitten [2]).

Gummi-Gallus-Trockenplatten (Jodbromplatten auf Collodion mittels Silberbad hergestellt) wurden ein halbes Jahr nach der Belichtung mit Erfolg entwickelt [3]).

Bromsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat präparirt und mit Lackmus präservirt, verliert nach Carey Lea [4]) bald den Lichteindruck, wenn sie nicht kurze Zeit nach dem Belichten entwickelt wird. Werden derlei Platten mit einer gummihaltigen Cochenille-Lösung überzogen, so geht das Bild nicht so bald zurück.

Eine Bromsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat nach Warnerke [5]) verlor den Lichteindruck bei einigen von ihm gemeinschaftlich mit Jennings gemachten Aufnahmen so rasch, dass 14 Tage nach der Exposition das latente Bild fast ganz verschwunden war und beim Entwickeln bloss mehr der Himmel erschien. Eine ähnliche Beobachtung machte Abney [6]) an einer auf dieselbe Weise präparirten Collodion-Emulsion, welche sogar schon nach acht Tagen jede Bildspur verloren hatte. Aehnliches beobachtete Seligmann [7]).

Die Erscheinung des Zurückgehens des latenten Bildes kommt demnach nicht bei allen Arten von Brom- oder Jodbromsilber in gleichem Masse vor; diese Erscheinung verläuft vielmehr je nach den Nebenumständen in verschiedener Weise [8]).

---

1) Phot. Archiv. 1867. VIII, S. 172.
2) Phot. Archiv. 1867. VII, S. 151.
3) Phot. Archiv. 1873. XIV, S. 104.
4) Phot. Archiv. 1871. XII, S. 8.
5) Phot. Mitth. 1878. XV, S. 310.
6) Phot. Mitth. 1879. XV, S. 305.
7) Phot. Mitth. 1879. XV, S. 187.
8) Ganz vereinzelt und mehr als zweifelhaft ist die Angabe Blow's, dass sich die Wirkung des Lichtes auf Bromsilbergelatine-Platten fortsetzen soll, d. h. das Bild

Als Ursache der Erscheinung kann:

1. Eine Oxydation angesehen werden. In der That zerstört Ozon das latente Lichtbild, wie Reynolds zuerst fand, und demzufolge die Vermuthung aussprach, dass möglicherweise die Veränderlichkeit belichteter trockener sensibler Platten von der Einwirkung des Ozons abhänge[1]. Abney[2]) sprach später dieselbe Ansicht aus, wie schon erwähnt ist. In der That kann wohl in vielen Fällen das Zurückgehen des latenten Bildes auf diese Ursache zurückgeführt werden, aber keineswegs in allen Fällen, da ja sonst die Tanninplatten, bei welchen das Jodbromsilber unter einer Sauerstoff absorbirenden Schicht liegt, nicht rascher den Lichteindruck verlieren würden, als analog dargestellte Albuminplatten, bei welchen das Albumin kaum einen Schutz gegen Oxydation bietet. Auch liesse sich die grosse Haltbarkeit der belichteten Gelatineplatten dadurch kaum erklären.

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure zerstört ebenfalls das latente Lichtbild. Abney beobachtete einen Fall, bei welchem eine Bromsilber-Collodionschicht in Selbstzersetzung begriffen war, und das Pyroxylin in derselben allmählich salpetrige Säure entwickelte, welche naturgemäss das latente Bild zerstörte. Solche Fälle mögen aber vereinzelt sein[3]. Denn Verfasser bewahrte collodionirte Platten wochenlang neben Jodkalium-Kleisterpapier auf, ohne eine Spur von freigewordener salpetriger Säure nachweisen zu können. Durch Verwendung eines alkalischen Präservativs muss sich dieser Fehler übrigens ganz beheben lassen.

3. Das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte Jod- oder Bromsilber zersetzt sich im Lichte, nach dem gegenwärtig kaum mehr angefochtenen Schema:

$$12\,AgJ + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3.$$

beim längeren Aufbewahren zwischen Belichtung und Entwickelung kräftiger wird (Bull. Soc. franç. 1880. XXVI, 62). Wie ich hier gelegentlich bemerken will, ist die Angabe von Laoureux, dass eine exponirte Gelatineplatte auf eine andere nicht exponirte in einem Abstande von $^1/_2$ mm gelegt, auf die letztere den Lichteindruck übertragen soll, so dass beim Entwickeln beide Platten ein Bild von fast gleicher Intensität geben (Phot. Wochenbl. 1880. VI, S. 207), irrthümlich. Hauptmann Pizzighelli beobachtete weder in diesem Falle, noch bei unmittelbarer Berührung beider Platten eine Spur von der Uebertragung des latenten Lichtbildes. Eine ähnliche Angabe wie Laoureux machte übrigens auch Testelin: nämlich Uebertragung des latenten Lichtbildes bei aneinander gepresstem Negativ-Jodsilberpapier (Essai 1860. S. 79). Höchstwahrscheinlich liegt hier nur eine Phosphorescenz-Erscheinung vor.

1) Mondes (2) XVI, S. 477. Fostschritte der Physik. 1868. S. 363.

2) Brit. Journ. of Phot. 1877. XXIV, S. 617.

3) Wenn man zur Collodion-Emulsion viel Salpetersäure als schleierwidriges Mittel setzt, kann die Selbstzersetzung des Pyroxylins sehr befördert werden.

Es entsteht also neben Silberjodür (Bromür), frisches Jodsilber, jodsaures Silber und freie Salpetersäure (Vogel).

Die frei werdende Salpetersäure wirkt in genügender Verdünnung auf das Silberjodür nicht merklich ein, denn sonst würden feuchte Jodsilberplatten oder solche, welche im Silberbade liegen, nicht so lange das latente Bild festhalten.

Die Thatsache, dass trockene mit Silbernitratüberschuss präparirte Bromsilber-Emulsionen das latente Bild wieder verlieren, weist aber darauf hin, dass die ausser Zweifel stehende Reaction:

$$4\,Ag_2Br + 6\,HNO_3 = 4\,AgBr + 4\,AgNO_3 + N_2O_3 + 3\,H_2O$$

auf der Platte allmählich vor sich geht, das heisst, dass die Salpetersäure allmählich wieder das latente Lichtbild zerstört, wobei salpetrige Säure frei wird, welche ebenfalls zur Vernichtung des Lichtbildes beiträgt.

Wahrscheinlich gehen aus diesem Grunde die mit Silbernitratüberschuss präparirten Tanninplatten stark zurück, denn die frei werdende Salpetersäure wird durch Tannin nicht gebunden.

Dagegen kann bei Albuminplatten keine Salpetersäure frei werden, woraus Verfasser die grössere Haltbarkeit der belichteten Albumin-Trockenplatten beim langen Aufbewahren nach dem Exponiren erklärt.

In der That bildet sich ja das latente Lichtbild bei Gegenwart von verschiedenen Sensibilisatoren nach anders verlaufenden Processen und treten andere Nebenproducte auf. Es ist das Verdienst H. W. Vogel's, darauf hingewiesen zu haben, dass das Jodsilber unter Silbernitrat ein ganz anders sich verhaltendes latentes Lichtbild gibt, als das unter gelbem Blutlaugensalz oder schwefligsaurem Natron befindliche. In beiden letzteren Fällen bildet sich keine freie Salpetersäure und kein jodsaures Silber; merkwürdigerweise verliert ferner auch das unter Blutlaugensalz belichtete Jodsilber selbst nach langer Zeit das latente Lichtbild nicht[1]).

Noch rascher müssen Collodion-Emulsionen das latente Lichtbild verlieren, wenn ihnen neben Silbernitratüberschuss noch eine starke Dosis Salpetersäure oder Königswasser zugesetzt worden war, was sehr häufig geschieht, um Verschleierung zu vermeiden.

Die Fähigkeit der Gelatine-Emulsionen, das latente Lichtbild durch sehr lange Zeit ungeschwächt festzuhalten, erklärt Verfasser hauptsächlich dadurch, dass sie ohne freies Silbernitrat dargestellt sind, und dass das beim Belichten abgespaltene Brom sich mit der als Sensibilisator wirkenden Gelatine verbindet, ohne dabei eine zerstörende oxydirende Säure (wie Salpetersäure) frei zu machen. Dass manche Plattensorten

1) Phot. Mitth. 1871. VII, S. 172



das latente Bild früher verlieren, dürfte nach Brown[1]) und Barker[2]) dadurch zu erklären sein, dass viel freies Bromammonium zugegen war, während ein geringer Zusatz von Bromammonium (oder besser neutralem Bromkalium) nach den Erfahrungen des Verfassers keinen schädlichen Einfluss ausüben.

4. Das Zurückgehen des Bildes kann auch noch möglicherweise dadurch erfolgen, dass das im Lichte abgespaltene Jod oder Brom sich mit dem Sensibilisator zu einer unbeständigen Verbindung vereinigt und dass beim langen Aufbewahren das Silberjodür allmählich das unter dem Einflusse des Lichtes abgespaltene Jod oder Brom wieder aufnimmt, wobei auch der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielen mag.

Dieser Process ist bei Jod- oder Bromsilber, welches mit überschüssigem Silbernitrat präparirt ist, gar nicht denkbar. Wohl aber bei dem mit unterschwefligsaurem Natron oder salpetrigsaurem Kali belichteten Jod- oder Bromsilber, wobei sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung

$$12 AgJ + 3 Na_2SO_3 + 3 H_2O = 6 Ag_2J + 6 HJ + 3 Na_2SO_4$$

Jodwasserstoff bildet, welche Säure thatsächlich das latente Lichtbild allmählich zerstört. Tritt der Sauerstoff der Luft hinzu, so wird nicht nur aus dem Jodwasserstoff, sondern auch aus Alkalijodiden freies Jod abgeschieden und dann muss das latente Lichtbild völlig verschwinden.

Bromide sind in diesem Processe in viel geringerem Grade ausgesetzt. Bromwasserstoffsäure zerstört das latente Lichtbild viel langsamer als Jodwasserstoffsäure. Sollte auch in der Gelatineschicht beim Belichten Bromwasserstoffsäure entstehen, so wird diese höchstwahrscheinlich gebunden, da ja in jedem Leime Kalksalze schwacher organischer Säuren enthalten sind. In der Form eines Bromsalzes ist aber das abgespaltene Brom dem latenten Lichtbilde auch nach andauernder Einwirkung nicht oder wenig schädlich.

5. Endlich mögen im Allgemeinen die Einflüsse der Atmosphäre die gänzliche oder partielle Zerstörung des latenten Bildes veranlassen. Es wurde schon sub 1. erwähnt, dass in erster Linie Oxydations-Erscheinungen, bedingt durch den Sauerstoff der Atmosphäre, in Betracht kommen. Aber auch Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff (z. B. Leuchtgas) vernichten das latente Lichtbild oder verursachen die partielle Reduction der Silbersalze, wodurch überdies noch dichte Schleier verursacht werden, welche den Versuch ein Bild zu entwickeln scheitern machen.

1) Phot. News. 1882. S. 791.

2) Ebendaselbst.

SIEBENTES CAPITEL.

IRRADIATION UND SEITLICHE EXTENSION DES LICHTBILDES.

Bei allen reichlich belichteten Photographien leuchtender oder hell beleuchteter Gegenstände auf dunklem Grunde zeigen sich die Bilder der hellen Gegenstände durch einen nebeligen Lichtsaum (Lichthof) vergrössert. Diese Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen Irradiation (photographische oder optische Irradiation oder Lichthöfe), Halation, englisch: Blurring oder Nubation, französisch: Aureoles.

Diese Erscheinung ist von Landschaftsphotographen, Astronomen [1]) u. A. sehr gefürchtet, weil diese häufig hell erleuchtete Objecte vor sich haben; Porträtphotographen klagen selten darüber.

Es sind diese Lichthöfe allbekannt, welche selbst auf bestgelungenen Aufnahmen bald in Form leuchtender Heiligenscheine auf dunklem Grunde um Lichtquellen oder sehr stark beleuchtete Gegenstände sich zeigen, so z. B. bei Fenstern in einem schwach erleuchteten Raume, in Kirchen u. s. w., bald wie ein Nebelschleier auftreten, der Blattwerk und Umrisse, welche sich vom Himmel abheben, geradezu anzunagen scheint. Cornu sagt ganz treffend, dass in der Photographie jedes lebhafte Licht das Bestreben hat, die dasselbe umschliessenden Grenzen zu durchbrechen und über dieselben hinaus in die dunkleren Partien einzudringen.

Nicht alle Lichthöfe sind identisch; sie sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, welche theils optischer, theils chemischer Natur sind und zwar:

1. Reflexion eines Theiles des einfallenden Lichtes von der Rückseite der Glasplatte, nachdem dasselbe zuvor durch die durchscheinende empfindliche Silbersalzschicht zerstreut wurde.

---

1) Ueber Störungen bei Astrophotographie s. Gothard (Eder's Jahrb. f. 1890. S. 241).

2. Seitliche Lichtzerstreuung infolge der unvollkommenen Construction der photographischen Objective (Linsen).

3) Chemische seitliche Verbreiterung des entwickelten Lichtbildes (Extension der chemischen Einwirkung), ferner sogen. Molecular-Irradiation.

I. Die häufigste Art von Lichthöfen entsteht durch Reflexion eines Theiles des einfallenden Lichtes von der Rückseite der empfindlich gemachten Glasplatte.[1])

Betrachten wir den einfachsten Fall, wenn ein Lichtstrahl *AB* (Fig. 22) auf die Glasplatte *MNOP* fällt (indem man eine durchlöcherte Stanniolfolie auf die Platte legt und belichtet, ohne Zuhilfenahme eines Objectives). Derselbe wird gebrochen und geht in der Richtung *BC* nach der Rückseite der Platte. Bei *C* tritt ein Theil aus der Platte heraus, ein anderer hingegen wird zurückgeworfen und zwar in der Richtung *CD* und trifft bei *D* die empfindliche Schicht von rückwärts. Diese Reflexion kann mehrmals hintereinander erfolgen.

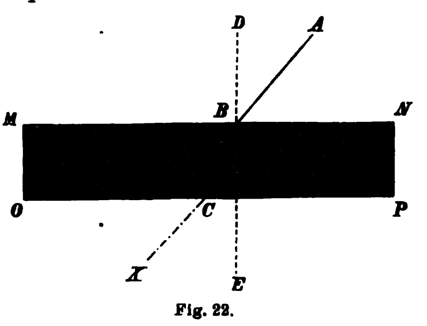


Fig. 22.

In der photographischen Praxis tritt dieser einfachste Fall niemals ein, weil die halb durchsichtige photographische Schicht das einfallende Licht zerstreut. Vielmehr erscheint die weissliche opake Bromsilberschicht durch das Einfallen intensiver Lichtmassen und durch die Zerstreuung des Lichtes in der durchscheinenden Schicht gewissermassen selbstleuchtend (s. Molecular-Irradiation S. 105).

Abney, welcher sich sehr eingehend mit diesem Gegenstande befasst, gibt folgende Illustrationen zur Entstehung von Lichthöfen. Wenn ein Lichtpunkt (Fig. 23) auf die Schicht fällt, wird das Licht zerstreut, dann von der Rückseite der Glasplatte reflectirt, und zwar am stärksten in jener Richtung, wo die „totale Reflexion" erfolgt. Also wird der Punkt nach der Entwickelung mit einem Kreise umgeben sein (Eig. 24). Eine Lichtlinie wird den Lichthof von Fig. 25 geben, welcher auf eine Reihe von nebeneinanderliegenden Kreisen (Fig. 26) zurückgeführt werden kann. Zwei sich kreuzende Linien geben ein abgerundetes Kreuz (Fig. 27), welches sich zu Fig. 28 ausdehnt, wenn

1) In der That sind die Strahlen, welche eine Schicht von Bromsilber-Emulsion passirt haben, noch genügend actinisch, um nach der Reflexion von der Rückseite der Glasplatte eine Wirkung zu äussern. Man kann nämlich hinter eine Bromsilberplatte in der Camera eine zweite legen und auch auf dieser lässt sich das Bild entwickeln.

die Dicke der Glasplatte wächst[1]). Eine Scheibe erscheint wie in Fig. 24 mit einem Hofe umgeben. Photographirt man die Sonne, so erscheint sie von einem ringförmigen Hofe umgeben, welcher um so weiter vom Sonnenbilde absteht, je dicker das Glas ist. Um den Grad des Auftretens von Lichthöfen bei verschiedenen photographischen Processen beurtheilen zu können, schneidet man eine dünne Linie in Stanniol (etwa 2 mm breit), legt dies auf die Platte, exponirt und entwickelt. Es zeigt sich ein Bild, wie Fig. 24 zeigt, mit mehr oder weniger breitem Hofe.

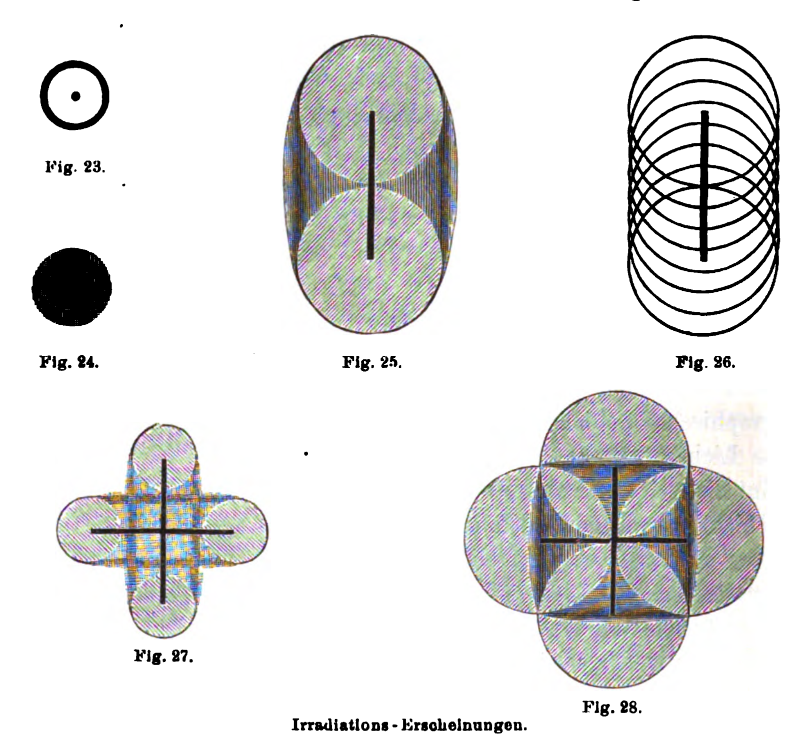


Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28.

Irradiations-Erscheinungen.

Cornu studirte die Ursachen der Lichthofbildung sehr genau und seine Versuchsanordnung macht das Wesen dieser Erscheinungen vollkommen klar (Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1892. S. 51 und 54). Er beschreibt folgende Fundamental-Versuche:

1) Sutton machte die Angabe, dass eine sensible Schicht auf Glimmer den Lichthof im selben Grade und in derselben Ausdehnung zeigt als eine auf viel dickerem Glase befindliche (Bull. Soc. franç. 1872. S. 247 aus Brit. Journ. af Phot.). Abney aber sowie Cornu bewiesen das Gegentheil. Ferner beobachtete Abney, dass eine Bromsilberschicht, welche auf einer Seite eines Prismas aufgetragen, um einen Punkt einen elliptischen oder parabolischen Lichthof gibt; hier ist aber die reflectirende Fläche anders gelegen (Phot. Mitth. Bd. 15, S. 141).

1. Versuch Cornu's. Die elementare Erscheinung, welche die photographische Aureole verursacht, ist der kreisförmige Lichthof, welcher sich rings um einen isolirten leuchtenden Punkt bildet. Als leuchtenden Punkt verwendet man die Flamme einer Oellampe, welche man vor einem dunklen Hintergrunde in einem finstern Zimmer aufstellt; man rückt die Camera in 4 bis 5 m Entfernung von der Lampe und photographirt das Bild der Flamme auf eine Bromgelatineplatte derart, dass man eine gut getroffene Aufnahme erhält; die Expositionsdauer hängt dabei von der Grösse und freien Oeffnung des benutzten Objectivs ab.

Auf der entwickelten Platte zeigt sich das Bild der Flammen umgeben von einem Lichtkreise, welcher von der Flamme durch einen dunklen Zwischenraum getrennt ist (Fig. 29 und 30). Diese eigenthümliche Erscheinung, welche das Auge in der Natur nicht sieht und welche

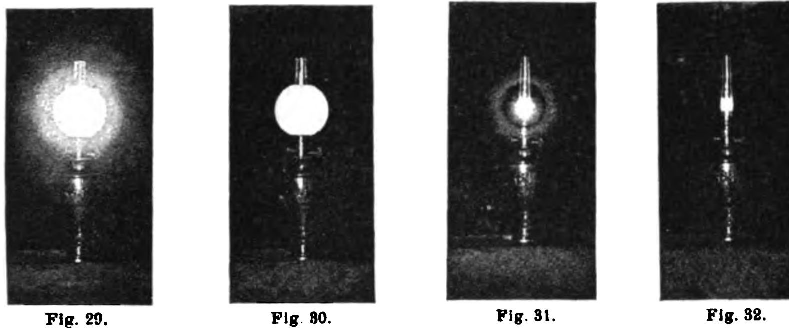


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32.

Fig. 29 und 31: Photographie von Lampen mittels gewöhnlicher Trockenplatten.
Fig. 30 und 32: Photographie derselben Lampen mittels hinterkleideter Platten.
Beispiele von Lichthöfen und deren Vermeidung.

trotzdem sich auf der lichtempfindlichen Platte scharf abzeichnet, bildet den elementaren Lichthof.

2. Versuch Cornu's. Die leuchtende Aureole und der leuchtende Nebel entstehen durch Uebereinanderlagerung elementarer Lichthöfe.

Wenn man den eben beschriebenen Versuch mit mehreren dicht bei einander stehenden Lampen wiederholte, würde jede Flamme ihren Lichthof haben und die letzteren würden in einander übergreifen. Es folgt daraus der Schluss, dass, wenn die Lichtquelle nicht aus einzelnen Punkten besteht, sondern eine breite continuirliche Oberfläche bildet, die elementaren Lichthöfe sich über einander erstreckten und eine continuirliche Aureole ohne dunklen Zwischenraum bilden müssen. Man kann den Beweis für diese Behauptung führen, indem man die oben erwähnte Lampe photographirt, nachdem man sie mit einer matten Glaskuppel

bedeckt hat; dabei hat man die Expositionsdauer länger zu bemessen, wegen der Schwächung der Lichtwirkung. Das Bild der Glaskugel zeigt sich dann umgeben von einer sehr grossen Aureole, welche sich unmittelbar an den Umriss der Kugel ohne irgend einen dunklen Zwischenraum anschliesst (Fig. 30 und 32).

Man ersieht daraus, dass der leuchtende Nebel, welcher sich an einer hellen Gegend zeigt, eine zusammengesetzte[1]) Erscheinung ist, welche sich jedoch auf die einfache Erscheinung zurückführen lässt, die ein isolirter leuchtender Punkt hervorruft; diesen letzteren Fall gilt es deshalb zu untersuchen.

3. Versuch. Der Durchmesser des Lichthofes ist proportional der Dicke der Glasplatte, auf welcher sich die lichtempfindliche Schicht befindet.

Man suche aus verschiedenen Plattenpacketen die dickste und dünnste heraus, von denen die erste zuweilen doppelt so dick als die letztere sein wird; dann erzeuge man auf beiden ein Bild der Flamme der nicht mit der Glaskugel bedeckten Lampe bei gleicher Lichtstärke und Expositionszeit. Jedes der beiden Bilder zeigt einen Lichthof, dessen Grösse man leicht nach dem Durchmesser seines inneren Randes bestimmen kann; der Lichthof auf der dünneren Platte besitzt jedoch einen kleineren Durchmesser als derjenige auf der dickeren Platte; im Allgemeinen ist der Durchmesser nahezu gleich dem Vierfachen der Plattendicke. Man bemerkt auch, dass der engere Lichthof der schärfere ist, woraus zu schliessen ist, dass die Lichtstärke des elementaren Lichthofes mit der Zunahme der Dicke der photographischen Platte abnimmt[2]). Dieser Versuch beweist, dass der Lichthof in Wirklichkeit in der Natur

---

1) Man darf diesen leuchtenden Nebel, der durch die Uebereinanderlagerung regulärer Lichthöfe entsteht, jedoch auf keinen Fall mit demjenigen verwechseln, welchen eine auf dem Objectiv befindliche Staubschicht hervorruft; beide sind übrigens leicht von einander zu unterscheiden. Photographirt man einen leuchtenden Punkt (z. B. die Flamme einer Lampe) mittels eines Objectives, welches mit Staub oder einer trübenden Schicht bedeckt ist, so erhält man eine Aureole, welche von der Lichtquelle ab continuirlich abnimmt, der Lichthof dagegen ist von der Lichtquelle durch einen dunklen Zwischenraum scharf getrennt und man bekommt ihn nur bei Anwendung eines ganz reinen Objectives. Beide Erscheinungen können übrigens in den verschiedensten Verhältnissen zugleich auftreten, wenn das Objectiv durch Staubtheilchen oder Schrammen, welche sich auf seiner Oberfläche befinden, mehr oder weniger diffuses Licht durchlässt.

2) Bei Anwendung photographischer Häutchen aus einer Emulsionsschicht auf einem sehr dünnen durchsichtigen Blättchen, nimmt zwar der Lichthof an Durchmesser ab, wodurch die Breite der Diffusion rings um die hellbeleuchteten Stellen abgeschwächt wird, dagegen gewinnt er an Lichtstärke, wodurch immer noch unangenehme Wirkungen bleiben.

nicht vorhanden ist; dass er dem Auge nicht bemerkbar ist, liegt nicht etwa daran, dass er seine Entstehung nicht bemerkbaren chemischen Strahlen verdankt, dagegen spricht seine Veränderung bei verschiedener Dicke der Glasplatte, auf welcher sich die lichtempfindliche Stelle befindet.

4. Versuch. Der Lichthof ist eine optische Erscheinung, welche von der photographischen Wirkung des Lichtes unabhängig ist.

Ohne Zuhilfenahme der Photographie kann man den Lichthof in folgender Weise sichtbar machen. Man bringe in die Cassette der auf die Lampe gerichteten Camera an die Stelle der Bromgelatineplatte eine gewöhnliche, mit Bleiweiss (Aquarell- oder Gouacheweiss) oder mit in Wasser eingerührter Kreide in Emulsionsform bedeckte Glasplatte, und öffne dann die äussere Klappe der Cassette, um das Bild betrachten zu können, welches sich auf der weissen Schicht bildet, welche die Rolle des matten Glases spielt. Dann bemerkt man rings um das Bild der Flamme auch den kreisförmigen Lichthof, dessen Durchmesser, wie man direct feststellen kann, mit der Dicke der Glasplatte wechselt. Die Erscheinung ist demnach eine rein optische und wird von der Photographie nur aufgezeichnet und im Bilde festgehalten.

5. Versuch. Der Lichthof wird durch die totale Reflexion des durch die Emulsion diffundirten Lichtes an der hinteren Fläche der Glasplatte hervorgerufen.

Diese Reflexion lässt sich in sehr einfacher Weise vorführen. Man bringe auf der Rückseite der lichtempfindlichen Platte, welche zur Aufnahme dienen soll, mittels eines Schreibdiamanten oder auch einfacher noch mit Tinte in der Gegend, wo das Bild entstehen wird, einige dicht neben einander liegende Striche an. Nach dem Entwickeln sieht man dann auf dem Lichthofe die auf der Rückseite der Platte angebrachte Zeichnung wiedergegeben, jedoch in verdoppelter Grösse. Wenn man so mit dem Diamant auf der Rückseite der Platte eine Anzahl Striche in einer Millimeterentfernung von einander einzeichnet, weist das Bild eine Anzahl zwei Millimeter von einander abliegender Striche auf, welche sich über die ganze von dem Lichthofe erhellte Fläche erstrecken.

Erklärung der Lichthofbildung. Diese Erscheinungen wurden wiederholt von verschiedenen Forschern sehr zutreffend erklärt und auf die Reflexion des Lichtes im Vereine mit der Zerstreuung desselben zurückgeführt (z. B. Marlow[1]), Carey Lea[2]), Abney[3]),

1) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. S. 93.

2) Phot. Archiv. 1868. S. 193.

3) Abney's Instruction im Phot. 1882. S. 24. Phot. News. 1875. S. 365 und 1881. S. 615 und 578.

Davanne[1]), sowie Cornu[2]), welchem letzteren wir im Nachstehenden folgen. Der beleuchtete Punkt O (s. Fig. 33) der diffundirenden Schicht $OCHN$, welche in enger Berührung mit dem Glase ist, wirkt wie eine wirkliche Lichtquelle, welche nach allen Seiten Licht ausstrahlt; alle im Innern der Platte ausgehenden Strahlen erreichen die zweite Oberfläche $EBLM$ und werden an derselben reflectirt, und zwar werden diejenigen, welche wie OB innerhalb des Grenzwinkels EOL liegen, nur sehr schwache Reflexionsstrahlen BC liefern, da sie ja den austretenden Strahlen BS entsprechen, welche den grössten Theil der Lichtstärke mitnehmen; die anderen, wie OM, ausserhalb der Grenzwinkel gelegenen Strahlen jedoch werden äusserst kräftige reflectirte Strahlen erzeugen, da sie bei der totalen Reflexion, welche sie erfahren, an ihrer Intensität keinen Verlust erleiden.

Alle diese reflectirten Strahlen beleuchten die innere Fläche der diffundirenden Schicht und rufen auf derselben zwei aneinander grenzende Gebiete von ungleicher Lichtstärke hervor, deren Grenze sich leicht bestimmen lässt. Diese Strahlen gehen nämlich sämmtlich von dem Punkte O', dem virtuellen Bilde der Lichtquelle, der mit dem Punkte O zur Oberfläche der Glasplatte symmetrisch liegt, aus. Die nicht total reflectirten Strahlen nun liegen innerhalb des Umdrehungskegels, der die Senkrechte $O'E$ zur Achse, O zur Spitze und an der Spite einen Winkel hat, der doppelt so gross als der Grenzwinkel $EO'L = EOL$ ist; diese Strahlen liefern ein wenig beleuchtetes Gebiet, das von dem Kreise begrenzt ist, welcher dadurch entsteht, dass der erwähnte Kegel von der diffundirenden Ebene senkrecht geschnitten wird.

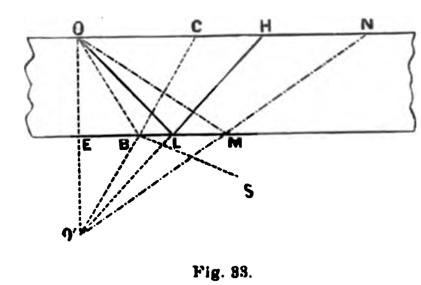


Fig. 33.

Die total reflectirten Strahlen, welche ausserhalb dieses Kegels liegen, bilden dagegen ein stark leuchtendes Gebiet, welches bei der Peripherie des erwähnten Kreises scharf begrenzt anhebt und nach aussen hin unbegrenzt ist. Man erkennt darin leicht den oben beschriebenen Lichthof.

Der Radius $\rho = OH$ des Lichthofes ist derjenige des Grundkreises des oben beschriebenen Kegels. Ist $R = OO'L$ der Grenzwinkel, so dass $n \sin R = 1$ ist, wo n den Brechungsexponenten zwischen Luft

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1879. S. 136 und 225.

2) Eder's Jahrb. f. Phot. 1892. S. 57. Ferner findet man weitere Einzelheiten in Cornu's Abhandlung in den „Comptes rendus“. Bd. 110, S. 551.

und Glas bezeichnet, so folgt, dass, wenn man die Dicke des Glases mit e bezeichnet,

$$\rho = 2\,e \text{ tang } R \text{ oder } \rho = \frac{2\,e}{\sqrt{n^2-1}} \text{ ist.}$$

Der Durchmesser des Lichthofes ist also der Dicke des Glases proportional, er nimmt mit der Brechbarkeit des benutzten Lichtes ab, da mit derselben n zunimmt. Da der mittlere Brechungsexponent für Glas ungefähr $n = \frac{3}{2}$ ist, findet man $2\,\rho = e \cdot 8 : \sqrt{5} = 3{,}578\;e$; es ergibt sich daraus also, dass der mittlere Durchmesser des Lichthofes ein wenig kleiner als das Vierfache der Plattenstärke ist, sodass dies Rechnungsresultat dem Versuche vollständig entspricht.

Die Abnahme der Lichtintensität des Lichthofes nach aussen hin lässt sich ebenfalls leicht erklären. Betrachtet man die Beleuchtung von verschiedenen Punkten N, deren Entfernung von dem Lichtcentrum O immer grösser wird, so muss dieselbe aus zwei Gründen immer mehr abnehmen, indem nämlich einmal die virtuelle Lichtquelle O' in eine immer grössere Entfernung rückt und andererseits die von ihr ankommenden Strahlen immer schräger auf die diffundirende Fläche ON auffallen.

Aus diesen Versuchen geht klar hervor: die Ursache der Erscheinung ist die Reflexion des durch die vordere Fläche der Platte diffundirten Lichtes an der hinteren Fläche. Man sieht in der That, dass die Sache sich so verhält, als ob hinter dem Bilde jeder leuchtende Punkt des Focalbildes von einem zweiten leuchtenden Punkte begleitet wäre, der eine entsprechende Lichtmenge auf die Rückseite der lichtempfindlichen Schicht entsendete, so dass also die Störung durch das Auftreten eines Zusatzbildes hervorgerufen wird, welches das regelrechte Bild verwirrt.

Cornu erörtert ferner die Frage: „Warum tritt die Erscheinung nicht stets auf?“ Die Antwort ist nicht in so kurzer Fassung zu geben, aber darum nicht minder klar.

Soll die Aureole erscheinen, so müssen gewisse besondere Bedingungen vorhanden sein. Ein Theil derselben hängt von dem Modell ab, indem dasselbe 1. eine sehr kräftig beleuchtete Partie, 2. ein daran anstossendes dunkles Gebiet, kurz gesagt, ziemlich starke Gegensätze der Beleuchtung aufweisen muss; sind solche Gegensätze vorhanden, so treten immer Aureolen auf, schwächt man sie ab, so verschwindet der Lichthof.

Andere Bedingungen hängen von der photographischen Platte ab; die lichtempfindliche Schicht muss nämlich, wenn die Aureole entstehen

soll, 1. eine starke Diffusionskraft besitzen, welche übrigens den Emulsionen stets zukommt, 2. eine ausreichende Transparenz haben, damit das diffundirte Licht bis an die Glasplatte gelangt.

Diese beiden Bedingungen stehen offenbar mit einander im Widerspruch, denn das weisse opalisirende Bromsilber diffundirt das Licht, d. h. je mehr Bromsilbertheilchen vorhanden sind, um so stärker ist die Undurchsichtigkeit und infolge dessen um so geringer die Transparenz, woraus folgt, dass bei einer gegebenen Emulsion eine für die Entwickelung der Lichthöfe besonders günstige Dicke vorhanden ist, danach kann man sich, wenn man bedenkt, dass die Dicke der Emulsionsschicht zwischen ziemlich bedeutenden Grenzwerthen wechselt, die ungleiche Fähigkeit der photographischen Platten verschiedener Marken zur Entwickelung der Lichthöfe erklären.

Endlich sind noch die physiologischen Bedingungen zu erwähnen: Das Auge schätzt nur unter ganz besonders einfachen Umständen das Verhältniss zwischen verschiedenen Licht-Intensitäten richtig, die kleinsten Formen-Verwickelungen reichen hin, um das Auge zu einem falschen Schlusse zu führen.. Es ist daher nicht zu verwundern, dass die Erscheinung der Aureole, obgleich sie in Wirklichkeit oft auf Bildern vorhanden ist, einem nicht darauf aufmerksam gemachten Beschauer nicht immer auffällt.

Einem geübten Auge entgeht jedoch das Vorhandensein von Anomalien in der Vertheilung des Lichtes nicht; der Künstler weiss sehr wohl, dass die Photographie nicht stets genau das wiedergibt, was er sieht, er ist gezwungen in seinen Belichtungen Auswahl zu treffen, er vermeidet gewisse Anordnungen, aus dem Grunde, weil, wie man das auszudrücken pflegt, gewisse Lichtwirkungen in der Photographie überhaupt nicht oder schlecht „kommen“. Durch Anwendung passender Mittel zur Vermeidung von Lichthöfen lassen sich wesentliche Verbesserungen in dieser Richtung erzielen.

II. Einfluss verschiedener photographischer Processe auf das Auftreten von Lichthöfen.

Nasse Collodionplatten neigen weniger zu Lichthöfen, als gewisse Trockenverfahren und unter diesen zeigen wieder die reinen Bromsilberplatten die Erscheinung mehr als die Jodbromplatten. Dies erklärt sich nicht nur dadurch, dass das Bromsilber für ganz schwache Lichtstrahlen sehr empfindlich ist und andererseits vermöge seiner weissen Farbe mehr actinisches Licht als das gelbe Jodsilber durchdringen lässt (s. S. 106). Auch die feuchte Collodionplatte lässt wenig wirksames Licht durchdringen, da ja Nitrate und Salpetersäure wenig durchlässig für die actinischen Strahlen sind (Spiller).

Bromsilber-Collodion, welches orangefarbiges Licht durchlässt, gibt weniger Lichthöfe als die blaues Licht durchlassende Bromsilbergelatine (Abney[1]), und diese aber stärker als die gelbe Jodbrom-Emulsion.

Häufig erscheint die Solarisation eines Bildes vergrössert, wenn sich zugleich ein Lichthof einstellt. Der Grund ist nach Abney[2]) der folgende: Das durch die Schicht dringende zerstreute Licht, welches den Lichthof hervorbringt, ist sehr geschwächt. Demzufolge wird es längere Zeit brauchen, bis es eine Solarisations-Wirkung hervorbringen kann als das directe Licht, welches das Bild erzeugt. Solarisirt nun das Bild, so wird der Lichthof noch nicht solarisirt sein und das erstere wird schwach auf kräftigerem Grunde erscheinen. Wird der Lichthof durch passendes Hinterkleiden der Glasplatten vermieden, so tritt die Solarisation weniger deutlich hervor.

III. Mittel zur Vermeidung der Lichthöfe.

Die oben gegebene Erklärung der Ursache der Lichthöfe gibt uns auch die Mittel zu deren Vermeidung an die Hand. Weil die Lichthöfe hauptsäch-

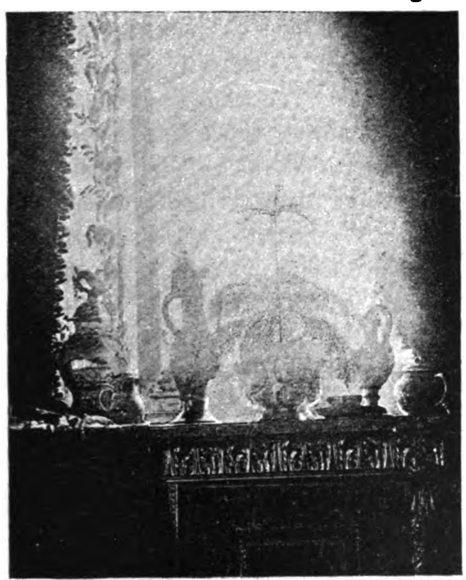


Fig 34.
Photographische Aufnahme gegen ein helles Fenster auf gewöhnlicher Trockenplatte.



Fig. 35.
Dasselbe Object, aufgenommen auf einer hinterkleideten Trockenplatte.

Beispiel eines Lichthofes und dessen Vermeidung.

lich durch die Reflexion der Lichtstrahlen, welche die lichtempfindliche Bromsilberschicht zerstreut hat, an der Rückseite der Platten erzeugt werden,

1) Phot. News. 1881. S. 615.

2) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 26.

so muss man, zur Verhinderung dieser Erscheinung diese Reflexion verhindern. Wenn man die Rückseite der Platte mit einer Flüssigkeit oder einem Firniss bedeckt, welcher denselben Brechungsexponenten wie das Glas hat, so kann zwischen diesen beiden Medien keine Reflexion erfolgen. Färbt man ferner den Firniss so stark, dass er die betreffenden Strahlen absorbirt, so können diese wieder nicht an die äussere Oberfläche des Firnisses gelangen und sie können dort auch nicht reflectirt werden. Wird nur eine dieser Bedingungen erfüllt, so ist der Effect kein vollkommener. Denn wenn die hinter der Platte angebrachte Schicht noch so stark gefärbt ist, so wird sie dennoch Licht reflectiren, wenn sie nicht denselben Brechungsexponenten wie das Glas hat.

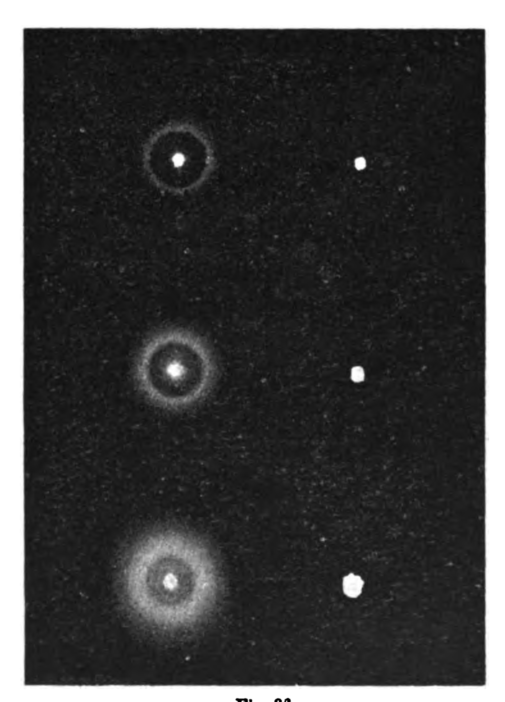


Fig. 36.
Bildung von Lichthöfen und deren Vermeidung.

Deshalb empfahl Cornu eine Mischung von 6 Volumen Nelkenöl und 1 Volumen Terpentinöl, welche mit Kienruss zu einem Teige angerieben und dann mittels eines Pinsels oder Wattebauschens auf der Rückseite der Platte vertheilt werden; man belichtet, entfernt mit Seidenpapier den schwarzen Teig und entwickelt. Fig. 34 und 35 zeigt den günstigen Effect dieser Behandlung.

Auch Eugen von Gothard gab ähnliche Mittel an; er beseitigte die Lichthöfe durch Aufkitten einer mattgeschliffenen geschwärzten Glasplatte mittels Glycerin auf die Rückseite der photographischen Platte, was allerdings umständlich ist. Bequemer ist Gothard's Vorschlag auszuführen, nämlich: die Rückseite der Platte mit Buchdruckerschwärze, welche mit Leinöl vermischt ist, zu bestreichen oder mit einer Walze zu schwärzen; vor dem Entwickeln beseitigt man die Schwärze mit Sägespähnen (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1890. S. 241). Fig. 36 zeigt die Wirkung dieser Behandlung der Platten; bei dem in der Figur abgebildeten Versuche waren durch Bedecken der Platte mit durchlöchertem schwarzen Papier und Belichtung einerseits Lichthöfe erzeugt, welche andererseits nach erfolgtem Schwärzen der Rückseite der Platte nicht mehr hervortraten.

Solche Platten sind für Interieur- und in speciellen Fällen auch zur Landschaftsphotographie gut verwendbar.

Auch Dr. Stolze hat ein vortreffliches Mittel zur Hinterkleidung von Trockenplatten angegeben, nämlich roth gefärbtes Collodion, welches mittels Harz- oder Ricinusöl-Zusatz dem Brechungsindex des Glases möglichst nahe gebracht ist[1]). Stolze empfahl als rothen Farbstoff besonders Aurin[2]). Man stellt das „Aurincollodion" durch Mischen von

300 ccm Rohcollodion mit
200 ccm warm gesättigter, wieder abgekühlter und dann filtrirter Lösung von Aurin in Alkohol und
4 ccm Ricinusöl

her. Damit werden die farbigen Trockenplatten rückwärts übergossen, getrocknet und verwendet. Die Schicht lässt sich von der farbigen Platte leicht abwischen. Auch Chrysoïdin und ähnliche Farbstoffe lassen sich hierzu verwenden; das Aurin hat jedoch den Vortheil, dass es in Wasser unlöslich ist und keine Störungen beim Entwickeln verursacht.

Zu orthochromatischen Platten soll ein Hinterguss verwendet werden, welcher nicht nur die blauen, sondern auch die grünen und gelben Strahlen absorbirt, was man durch Zusatz von Anilinroth zu obigem Aurincollodion erreicht. H. W. Vogel[3]) empfiehlt zu diesem Zwecke ein Gemisch von 100 ccm Collodion (2 proc.), 0,3 g Aurantia, 0,3 g Erythrosin, 2 g Ricinusöl. — Druckerschwärze erfüllt übrigens ihren Zweck auch bei orthochromatischen Platten.

Es wird der Lichthof beseitigt, wenn man die Rückseite der Platte mit einer Lösung von Asphalt in Benzin, oder Curcuma in Lack gelöst (Abney) bedeckt; sehr wirksam ist die Verwendung einer einseitig mattgeschliffenen Glasplatte, deren blanke Seite mit der empfindlichen Schicht bedeckt ist, während die matte Rückseite mit schwarzem Firniss bestrichen wird (Marlow). Trägt man eine Emulsionsschicht auf eine Glasplatte auf, deren Rückseite bloss mattirt ist, so zeigt sich der Lichthof vermindert und zwar in Form eines schwachen gleichmässig abnehmenden Hofes (Abney). Celluloïd-Films (d. s. dünne Celluloïd-Blätter, welche mit Bromsilbergelatine-Emulsion überzogen sind), welche auf der Rückseite mattirt sind und mehrfach in den Handel kommen, zeigen die Lichthöfe nur in geringem Grade. Wilde in

1) Wenn man rothes Ueberfangglas auf der weissen Seite präparirt, so entsteht kein Lichthof (Abney).

2) Phot. Wochenbl. 1882. S 164 und 1883. S. 96. Weniger gut ist Eosin in Collodion, weil letzteres blaues Licht durchlässt (Abney).

3) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 377.

Görlitz brachte (1893) Trockenplatten in den Handel, deren Emulsionsträger eine feinkörnige Mattglasscheibe ist; der Effect dürfte die mit Farbschichten hinterkleideten Platten aber nicht erreichen.

Oft wurde auch Terra di Sienna, mit Gummi angerührt [1]), zum Hinterkleiden verwendet; vor dem Entwickeln muss dieser Ueberzug mit einem feuchten Schwamme entfernt werden. Aehnlich verhält sich eine mit Chrysoïdin roth gefärbte Gummischicht [2]). Russel [3]) empfahl eine einfache Gummigutti-Lösung (ohne Gummi arabicum). Diese Mittel sind jedoch schlechter als die vorigen, weil der Brechungsindex des Glases zu sehr von dem des Gummi verschieden ist.

Viel schlechter als inactinischer Firniss ist auch Anpressen von angefeuchtetem schwarzen oder rothen Papier oder Leder [Marlow a. a. O., Abney [4]), Stolze [5])], schon deshalb, weil der Brechungsexponent des Wassers zu sehr verschieden ist, von dem des Glases. Oefters angewendet ist trotzdem das Anpressen eines schwarzen oder gelben Ledertuches, Wachstaffets oder Pigmentpapieres, welche zuvor mit Glycerin getränkt wurden [6]).

Trockenes rothes oder schwarzes Papier, Sammet etc. sind fast nutzlos.

IV. Specialsorten von Emulsionsplatten mit dicken mehrfachen Schichten, welche keine Lichthöfe geben.

Sandell in London, Director der Plattenfabrik von Thomas in London, erfand 1891 specielle Arten von Bromsilbergelatine-Platten, welche mit zwei oder drei verschiedenen Emulsionsschichten überzogen sind und keine oder relativ geringe Lichthöfe geben [7]). Durch ihre Verwendung ist Benutzung der mit gefärbten Firnissen etc. hinterkleideten Platten überflüssig; da erstere einfacher zu handhaben sind, so finden sie mit Recht, trotz des höheren Preises vielfach Verwendung zu Interieuraufnahmen, was insbesondere von den Platten mit dreifacher Schicht gilt.

---

1) Als Recept kann dienen: 100 Th. gebrannter Sienna-Erde, 30 Th. Dextrin, 2 Th. Glycerin (Yearbook of Photogr. for 1883. S. 203).

2) Chardon löst 5 Th. Gummi in Wasser und fügt dazu eine Lösung von 2 Th. Chrysoïdin in Alkohol (Bull. Soc. franç. Phot. 1878. S. 35).

3) Horn's Phot. Journ. 1865. Bd. 23. S. 62.

4) Brit. Journ. of Phot. 1881. S. 42. Phot. Wochenbl. 1882. S. 13.

5) Phot. Wochenbl. 1882. S. 273.

6) Phot. Wochenbl. 1882. S. 374. Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 637. — Fol. empfiehlt zur Herstellung von „Backing Sheets“ ein Gemisch von 1 Th. Gelatine, 2 Th. Wasser und 1 Th. Glycerin mittels Tusche schwarz zu färben. Damit starkes Papier oder Shirting zu bedecken und die erstarrte Gelatineschicht auf gewachstes Glas zu pressen, wodurch man eine glänzende Oberfläche erhält. Diese Schichten werden auf die Rückseite des Glases gepresst (Phot. News. 1883. S. 128).

7) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 378; auch Phot. Corresp. 1892. — Thomas' Patent in Deutschland datirt vom 29. Dec. 1891 an.

Die erwähnten Platten, sogen. „Sandellplatten“, sind in der Weise mit verschiedenen Emulsionsschichten überzogen, dass die oberste Bromsilber-Emulsionsschicht eine normale Lichtempfindlichkeit besitzt, während die untere, unmittelbar am Glase befindliche aus einer Emulsion von sehr geringer Lichtempfindlichkeit besteht und eventuell auch reich an Jodsilber ist. Die Schichten der Sandellplatten sind sehr dick, undurchsichtig und fixiren und trocknen demzufolge viel langsamer als gewöhnliche Platten. Man kann damit ganz gut Aufnahmen gegen das Licht herstellen und namentlich bei Interieuraufnahmen bewähren sie sich gut; die Lichthöfe lassen sich bei sehr starken Lichtcontrasten wohl mit Sandellplatten nicht ganz vermeiden, aber in hohem Grade vermindern. Sie sind sehr empfehlenswerth. Die Wirkung der Sandellplatten ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass das Bild zunächst auf der oberen empfindlicheren Schicht entsteht, stärkere Lichteindrücke aber langsam ins Innere sich weiter fortsetzen, weil die unteren Schichten aus unreifer Bromsilber-Emulsion bestehen, welche wenig durchlässig für blaues Licht ist, als gereiftes Bromsilber und deshalb das Eindringen des „actinischen“ Lichtes stärker hindert, als eine ebenso dicke Schicht von gewöhnlicher Emulsion. Dadurch gelangt weniger Licht durch diese Schichten bis zum Glase und noch weniger kann bei der Reflexion von der Glasrückwand wieder zur Bildschicht durchdringen und damit ist die Grundbedingung zur Vermeidung der Lichthöfe erfüllt. Die Sandellplatten geben bei reichlicher Exposition namentlich bei Interieuraufnahmen gute Resultate, ferner sind bei Landschafts- und Gebirgsaufnahmen die weit entfernten und am Horizont liegenden Objecte hiermit besser zu photographiren. — Wüstner, in New York, sowie Reichert und Stoll in Berlin stellen in neuerer Zeit (1894) gleichfalls sogen. „Sandellplatten“ her.

V. Verwendung von gefärbten Emulsionsschichten zur Vermeidung von Lichthöfen.

Sowohl Collodion-, als auch Gelatineplatten geben weniger Lichthöfe, wenn man die Emulsionsschicht mit gelben oder rothen Farbstoffen färbt, wodurch das Eindringen von photographisch wirksamem Lichte ins Innere der Schicht vermindert wird. Diese Thatsache versuchte man schon vor mehr als zwanzig Jahren, als noch die Collodionplatten ausschliesslich verwendet wurden, zu verwenden, um die „Präservativen“ für Collodion-Emulsionsplatten durch Farbstoff-Zusätze (Carminschwefelsäure, Corallin) zu verbessern; wobei man keine orthochromatische Wirkung (welche damals noch unbekannt war), sondern bloss Schutz gegen Irradiation bezwecken wollte (s. S. 105). Auch Jodsilber in der Bromsilber-Emulsion wirkt ähnlich, wenn auch nicht radical.

Der Zusatz von gelben und rothen Farbstoffen zur Gelatine-Emulsion wirkt der Entstehung der Lichthöfe entgegen, jedoch nur, wenn die Färbungen sehr intensiv sind, und es erwächst die Schwierigkeit, die intensiven Färbungen genügend zu beseitigen, um dann ein derartiges Negativ zum Copiren verwenden zu können[1]). Die Farbstoffe müssen sich also durch Chemikalien hinterher leicht zerstören lassen, was z. B. beim Säurefuchsin, einem intensiv rothen Farbstoff, der Fall ist. Aber es wird überdies durch die Anwendung stark gefärbter Emulsionsschichten die Lichtempfindlichkeit stark herabgedrückt.

O. Magerstedt (1893) in Berlin suchte einen ähnlichen Effect. wie ihn Sandell mit doppelten (eventuell jodsilberhaltigen) Emulsionsschichten erzielte, dadurch zu erreichen, dass er eine Unterschicht von roth oder gelb gefärbter Gelatine, und darüber die empfindliche Bromsilbergelatine gibt; der Farbstoff muss nach beendigter Entwickelung und Fixirung in passender Weise zerstört werden. Magerstedt meldete hierauf ein Patent in Deutschland an, welches darin besteht, dass man zwischen der lichtempfindlichen Schicht und dem Träger derselben eine mit solchen Farbstoffen unactinisch gefärbte Schicht anbringt, welche vor, während, beziehungsweise durch oder nach der Entwickelung und Fixirung in eine farblose Form gebracht oder entfernt werden, nämlich: 1. der rothen Farbstoffe der Rosanilinreihe und deren Sulfosäuren, 2. der Farbstoffe der Rosolsäurereihe, 3. der hinsichtlich ihrer Constitution zwischen dem Rosanilin und der Rosolsäure stehenden Farbstoffe, 4. der bei der Aurinfabrication entstehenden gelben und rothen Farbstoffe, 5. der Farbstoffe der Safraninreihe, 6. des Phosphins, 7. des Uranins. Zur Herstellung einer Platte nach diesem Verfahren verfährt man folgendermassen: Man mischt eine wässerige Gelatinelösung von genügender Consistenz mit einer Fuchsinlösung, giesst diese bei Tageslicht auf eine gut gereinigte Platte und lässt trocknen. Hiernach übergiesst man diese Platte bei schwachem, rothem Lichte mit gewöhnlicher. lichtempfindlicher Emulsion und trocknet im Dunkeln. Die Platte ist dann gebrauchsfertig. Das Entfärben derselben geschieht durch Behandlung mit saurem Bade und Auswaschen.

Derartige Platten sind jedoch bis jetzt (1894) nicht am Markte erschienen.

Burton hatte schon früher ähnliche Erwägungen wie Magerstedt angestellt und vorgeschlagen, den Emulsionsplatten eine Unterschicht von Silberchromat zu

1) Deshalb ist der Vorschlag Vidal's (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 379) und Burton's (Eder's Jahrb. für 1894. S. 398), die Bromsilbergelatine-Platten mit Pikrinsäure oder Pikraten zu tränken, unpractisch (vergl. Pike, Eder's Jahrb. für 1894. S. 378).



geben, dessen rothe Färbung die Lichthöfe vernichten sollte; Bolton verwarf diesen Vorschlag, weil das Silberchromat, wegen seiner leichten Reducirbarkeit, Unregelmässigkeit beim Entwickeln verursache (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 377).

VI. Beseitigung von Lichthöfen durch passende Entwickelungsart.

Mitunter kann man durch passende locale Anwendung starker Verzögerer während des Entwickelungsprocesses das Auftreten von Lichthöfen vermindern. Wenn man Interieuraufnahmen auf Bromsilbergelatine-Platten herstellt und mit einem langsam wirkenden Entwickler gerade nur so lange Zeit entwickelt, bis die hellsten Partien und die ersten Spuren der daneben befindlichen Lichthöfe sichtbar werden, so kann man die weitere Entwickelung dieser Stellen mittels Bromkaliumlösung verzögern. Man spült die Platte rasch mit Wasser tüchtig ab und bepinselt die hellsten Partien und die angrenzenden Lichthöfe mit starker Bromkaliumlösung (1:5), wonach man weiter entwickelt. A. Einsle in Wien zeigte, dass man hierbei sehr gute Resultate erzielen kann [1]). Diese Methode vermag jedoch nicht vollständig die oben erwähnten, mit farbigen Firnissen hinterkleideten Platten oder die speciellen Sandellplatten (bezüglich Vermeidung von Lichthöfen) zu ersetzen, ist jedoch mitunter als zweckdienliches Hilfsmittel mit Erfolg verwendbar.

VII. Lichthöfe, welche durch seitliche Lichtzerstreuung, theils durch die Objective, theils durch Molecular-Irradiation erzeugt wurden.

Der Lichthof ist aber nicht in allen Fällen auf eine Reflexion von der Rückseite der Glasplatte zurückzuführen. Hier fallen nämlich folgende Beobachtungen ins Gewicht: Audra [2]) fand, dass Lichthöfe auch auftreten, wenn man die Platte von der Rückseite exponirt, Carey Lea [3]) konnte die Lichthöfe nicht durch Hinterkleiden, Aitken [4]) nicht durch Anwendung von schwarzem Glas völlig beseitigen. Deshalb nimmt man, nach dem Vorgange von Aitken, Sutton [5]) u. A. an, dass die Bromjodsilberschicht durch das einfallende Licht selbst so beleuchtet wird, dass es sich wie ein leuchtender Körper verhält (s. S. 91) und auf die benachbarten Theile Licht wirft (sogen. Molecular-Dispersion oder nach Aitken „Molecular-Irradiation"). — Dieser Fehler liesse sich beseitigen, wenn man nach dem Vorschlage von Lea, Aitken u. A. die Collodionschicht mit inactinischen rothen Anilinfarben färbt; dieselben müssen sich aber nach

1) Eder's Jahrb. f. Phot. für 1891. S. 25.
2) Bull. Soc. franç. 1879. S. 226.
3) Bull. Soc. franç. 1865. S. 249.
4) Phot. News. 1874. S. 356 und 261. Phot. Mitth. Bd. 11, S. 18.
5) Bull. Soc. franç. 1872. S. 245.

dem Fixiren entfernen lassen. Die Zusätze von solchem Farbstoff haben aber eine ungünstige Wirkung auf die Empfindlichkeit hervorgebracht (s. oben). Von sehr guter Wirkung aber ist der Zusatz von (gelbem) Jodsilber zum (weissen) Bromsilber. Die Verminderung von Lichthöfen bei jodsilberhaltigen Bromsilber-Emulsionen wurde von dem Verfasser oft beobachtet (s. auch Stillmann[1]) und Abney[2]).

Bei Aufnahme hell leuchtender Körper mittels photographischer Objective (Linsen) in der Camera kann man bei überexponirten Bildern 1. einen inneren sehr deutlich gezeichneten Lichtrand, welcher den Conturen des leuchtenden Gegenstandes folgt, unterscheiden neben 2. einem äusseren weniger deutlich begrenzten Hof.

Lord Lindsay und Cowper Ranyard, welche die Störungen bei astronomischen Photographien durch Irradiation studirten[3]), erläutern diese Erscheinungen durch die Fig. 37 bis 39. Fig. 37 wäre das ganz correcte Bild des Gegenstandes: Fig. 38 zeigt das überexponirte Bild des-

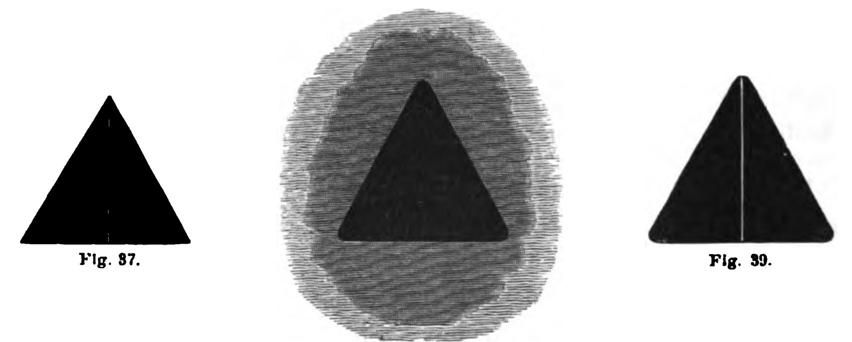

Fig. 37. Fig. 39.

Fig. 38. Irradiations-Erscheinungen.

selben mit dem inneren Lichthofe (welcher das Bild unscharf macht) und den allmählich verlaufenden äusseren Lichthof. Der äussere Lichthof erscheint nur, wenn man die Aufnahmen auf polirten farblosen Glastafeln vornimmt; werden Platten auf Ebonit, gelbem Glas oder mattgeschliffenem rückwärts mit schwarzem Lack bedeckten Glas hergestellt, so verschwindet der äussere Lichthof völlig; er rührt demnach von Reflexen von der Rückseite der Glasplatte her. Fig. 39 zeigt das Bild des (durch diese Behandlung vom äusseren Lichthofe befreiten) Gegenstandes. Der innere deutlich hervortretende Irradiationsrand bleibt aber zurück und rührt von der Unvollkommenheit der optischen Instrumente her[4]).

1) Phot. News. 1875. S. 357.

2) Phot. News. 1881. S. 578.

3) Nature. VI, S. 253. Fortschr. d. Phys. 1872. S. 435. Phot. Corresp. 1872. S. 198.

4) In der That verschwindet der innere Lichthof bei Platten von gelbem Glase, wenn man unmittelbar über die empfindliche Platte ein undurchsichtiges Lineal legt

Die Irradiations-Erscheinungen untersuchte Angot[1]) speciell zu den Zwecken der messenden Astronomie. Er erzeugte Daguerreotypen — wo also Reflexe von der Rückseite, wie sie bei Glasplatten vorkommen, nicht eintreten können — eines Objectes, das aus zwei gleichen durch einen dunklen Zwischenraum getrennten Rechtecken bestand. Genaue Messungen der unter verschiedenen Umständen erzielten Abbildungen lieferten ihm im wesentlichen folgende Resultate:

1. Die Intensität des Lichtes steigert die Ausbreitung des photographischen Bildes Dieselbe kann aber bei geringer Lichtstärke sogar hinter der wirklichen zurückbleiben.

2. Die Dauer der Belichtung wirkt im gleichen Sinne, wie die Intensität. Es findet aber keine Proportionalität zwischen beiden Grössen statt.

3. Mit der Empfindlichkeit der Platte wächst die Irradiation gleichfalls.

4. Bei Verkleinerung der Objectivblende und gleichzeitiger entsprechender Vermehrung der Lichtstärke wurde nachgewiesen, dass die Irradiation um so bedeutender ist, je kleiner die Blende.

5. Eine Vorbelichtung der Platte übt auf die Grösse des Bildes einen Einfluss aus. Auf bereits belichteten Platten entsteht ein kleineres Bild (kleinere Irradiation) als auf frischen.

Die Erklärung aller dieser Erscheinungen findet Angot in der Beugung der Lichtstrahlen an den Rändern des Objectives, worin ihm Weinek beistimmt[2]) und Stokes[3]) gibt an, dass die photographischen Objective wohl auf Gelb und Violett corrigirt sind, aber nicht für rothe Strahlen etc., welche als schwacher Lichtsaum um das eigentliche Bild auftreten. — Ueber die Wirkung staubiger oder trüber Objectivgläser s. S. 94, Anmerkung.

---

und das Bild eines glühenden Platindrahtes darauf wirft. Hierbei wird der Einfluss durch die Unvollkommenheit der Objective beseitigt (Lindsay und Ranyard a. a. O.).

1) Journ. de Phys. VI, S. 233. Beiblätter z. d. Annal. d. Physik und Chemie. 1877. I, S. 563.

2) Weinek schreibt in seinem Werke „Die Astronomie in der messenden Photographie“ 1879: „Eine dem Astronomen wohlbekannte Thatsache ist, dass bei ruhiger Luft und starker Vergrösserung das Bild eines Sternes im Focus von Refractor oder Teleskop kein Punkt, sondern je nach grösserer oder kleinerer Oeffnung des Objectives ein kleineres oder grösseres Scheibchen ist, umgeben von hellen Ringen, die bald bis zur Unsichtbarkeit abtonen (Beugungsringe). Betrachtet man statt des Lichtpunktes eine Lichtlinie, so treten zu beiden Seiten derselben ähnliche Helligkeits-Maxima und Minima auf, gegen die Enden zu aber tont die Helligkeit des Bildes ab und sinkt darüber hinaus stetig bis zum Werthe Null. Denken wir uns die Lichtlinie successive breiter werdend, so hören die Maxima und Minima endlich auf sich zu unterscheiden und die Abtonung wird eine continuirliche, wie an den Enden der erwähnten Lichtlinie. Diese Umstände zeigen sich nun auch bei dem Bilde einer leuchtenden Scheibe, also der Sonne“. Dies wirkt auf die Durchmesser der Sonnenscheibe ein, so dass die Photographien variable Durchmesser erhalten (vergl. auch Hasselberg, „Bearbeitung der photogr. Aufnahmen im Hafen Possiet“ 1877).

3) Proc. Royal. Soc. Bd. 34, S. 63. Naturforscher. 1882. S. 388.

Eine sehr interessante Studie über das Ausbreiten von Sternbildchen auf photographischen Platten von Max Wolff findet sich in der „Photogr. Correspondenz" (1892).

Eine eigenthümliche Art von Hofbildung, welche auf eine chemische Ursache zurückzuführen ist, zeigt sich im nassen Collodion-Verfahren mit saurer Eisen- oder Pyro-Entwickelung; dieselbe beruht auf einer seitlichen Ausdehnung oder auch Verschiebung der chemischen Zersetzung der Silbersalze (sogen. Extension der chemischen Einwirkung s. dieses Heft S. 48.

Folgendes Experiment wird die Sache klar machen:

Stellt man eine Camera auf einem weissen Papierbogen scharf ein und zieht beim Aufnehmen den Cassettenschieber successive auf, so dass die Platte streifenweise, z. B. um 5, 10, 15, 20, 25, 30 Secunden u. s. w. belichtet worden ist und entwickelt (nasses Collodion-Verfahren), so erhält man eine Platte, in der jeder einzelne den Streifen sich als ungleichmässig gefärbt darstellt. Die Seite, welche nach den kürzer belichteten Theilen hin liegt, erscheint nämlich dunkler, die andere heller[1]).

Der Grund mag der sein, dass die stärker belichteten Streifen sehr viel Silber anziehen und somit weniger für die benachbarten, schwächer belichteten Theile überlassen, während jene Seiten, welche noch kürzer belichtete Streifen zur Nachbarschaft haben, mehr Silber in der darüberfliessenden Lösung vorfinden.

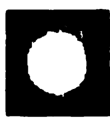


Fig. 40.



Fig. 41.

Hofbildung.

Nimmt man eine ganz dunkle Scheibe auf mässig hellem Hintergrunde auf, so erscheint ein heller Rand um den dunklen Gegenstand — also eine dem eigentlichen Lichthofe entgegengesetzte Erscheinung. Fig. 40 zeigt das Bild einer hell beleuchteten Scheibe auf dunklem Grunde (die Figur stellt eine positive Copie nach dem mit Lichthof behafteten Negativ dar). Fig. 41 zeigt aber den hier erwähnten hellen Rand um dunkle Gegenstände. Man hat auch bemerkt, dass sich ein Lichtschein um eine Person abbildete[2]).

Der Grund dieser beim nassen Collodion-Verfahren mitunter auftretenden Erscheinung liegt darin, dass sich an den Kanten der durchsichtigen Stellen dichtere Silberniederschläge ausscheiden. Der Ueberschuss an Silbernitrat, welcher an den durchsichtigen Stellen bei der Entwickelung disponibel bleibt, lagert an den zunächst liegenden Partien Silbermoor reichlicher ab, als im Innern der hellen Fläche (Fink und Schrank[3]). Dieselbe Erklärung gibt Marlow[4]), welcher diese Erscheinung „mechanische Halation" nennt.

Ueber die seitliche Verbreiterung des Bildes während der Entwickelung s. diesen Band, S. 48.

---

1) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 27.
2) Riewel, Phot. Corresp. 1868. S. 51.
3) Phot. Corresp. 1868. S. 51.
4) Phot. Archiv. 1868. S. 249.

ACHTES CAPITEL.

DIE DAGUERREOTYPIE.

Literatur:

Die erste Mittheilung über Daguerre's Erfindung machte Arago der französischen Academie der Wissenschaften am 7. Januar 1839; die vollständige Veröffentlichung geschah am 19. August 1839, worüber sich in den Comptes rendus ausführliche Berichte vorfinden. Vergl. auch Bd. I, Erste Hälfte dieses Werkes: „Geschichte". — Daguerre, Historique et description des procédes du Daguerreotype et du Diorama. Paris, Susse frères. 1839. — A. Martin, Repertorium der Photographie. 1846 und 1848. — Lerebours, Traité de Photographie. 1843. — Uhlenhut, Practische Anleitung zur Daguerreotypie. 1845. — Pauly, Gegenwärtiger Standpunkt der Daguerreotypie. 1843. — Albinus, Der vollkommene Daguerreotypist. 1844. — Gaudin et Lerebours, Derniers Perfectionnements apportés au Daguerreotypie. 1842 — Gaudin, Instruction pour le Daguerreotype. 1844; 1852. — Baxter, Photography. 1843. — Buron, Description de Daguerréotype. 1842. — Chevalier, Daguerreotypie. 1844; 1854. — Dörffel, Beschreibung der Daguerreotyps. 1843. — Fischer, Photogenic manipulation. 1843. — Haley, The Daguerreotyp. operator. 1854. — Snelling, The history and practice of the art of photography. 1849; 1850; 1859. — Lüdgers, Das Daguerreotyp. 1839. — Valicourt, Photographie sur métal etc. 1851.

Obschon das Daguerreotyp-Verfahren als veraltet gilt, soll es hier dennoch beschrieben werden. Die Daguerreotypen zeigen eine Zartheit, Feinheit und Naturwahrheit, wie sie durch kein anderes Verfahren übertroffen wird. Allerdings ist die geringe Empfindlichkeit der Platten hinderlich, das Betrachten der Bilder beim reflectirten Licht unangenehm; die Correctheit der Zeichnung, die Abwesenheit jeder unregelmässigen Verzerrung der Schicht, welche sonst oft eintritt (s. S. 48), ist bei den Daguerreotypen unerreicht.

I. Zur Theorie des Daguerreotyp-Verfahrens.

Die älteste Theorie der Entstehung des latenten Lichtbildes auf Daguerreotypplatten, sowie dessen Entwickelung mit Quecksilberdämpfen bestand darin, dass man annahm, „das Jodsilber wird im Lichte zu

metallischem Silber reducirt, dieses nimmt Quecksilberdämpfe unter Bildung eines weissen, matten Silberamalgams [1]) auf und bildet die weissen Stellen, während das unveränderte Jodsilber beim nachfolgenden Fixiren entfernt wird".

Diese Ansicht hatte Arago 1839, kurz nachdem er Daguerre's Verfahren kennen lernte, ausgesprochen [2]); später Bayeux [3]) u. A. Die dunklen Stellen glaubte man durch die Politur des Silbers hervorgebracht und Schwerd und Eisenlohr [4]) gaben an, dass in der That eine Daguerreotypie positiv erscheine, wenn man das Bild eines dunklen Gegenstandes darauf reflectirt, dagegen negativ, wenn man das Bild eines hellen Gegenstandes reflectirt.

Eine mit Jod geräucherte Silberplatte (Daguerreotypplatte) erleidet, wie Donné 1839 fand [5]), durch Lichtwirkung eine bedeutende Aenderung der Structur, indem die vom Licht getroffenen Stellen pulverig werden und durch sanftes Reiben mit Baumwolle sich entfernen lassen, (Donné) und auch Schultz-Sellack beobachteten eine rein physikalische Veränderung jodirter Schichten von metallischem Silber (vergl. Bd. I, Erste Abth., S. 157). Claudet und Gaudin machten gleichfalls diesbezügliche Beobachtungen [6]).

---

1) Dass die Bildstellen in der That Quecksilber (in Form von Tröpfchen) enthalten, ist zweifellos. Brongniart mass 1839 sogar mikroskopisch diese Kügelchen und fand einen Durchmesser von 0,08 mm. Claudet zeigt, dass das Quecksilber wirklich vom Bilde beim Erhitzen in hinreichender Menge verflüchtigt werden kann, um ein zweites darüber gelegtes latentes Bild zu entwickeln. — Trotzdem wiegt das aufgenommene Quecksilber sehr wenig. Pelouze fand, dass eine entwickelte und fixirte Daguerreotypplatte weniger wiegt, als zu Beginn der Operation; beim Fixiren wird also jedenfalls mehr Silber entfernt, als Quecksilber dazu kam.

2) Gelegentlich Arago's Bericht über Daguerre's Verfahren (s. Lerebours, Historique et description du Daguerréotypie. 1839. S. 19).

3) Journ. Chemie médicale. 1840. No. 1. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 76, S. 120.

4) Augsburger Allgemeine Zeitung. 4. Oct. 1839. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 74. S. 201.

5) Compt. rendus. 1839. Bd. 9, S. 376.

6) Claudet fand, dass die Oberfläche einer Jod-Daguerreotypplatte durch Belichtung geändert wird, indem sich ein weisser Niederschlag erzeugt, der in unterschwefligsaurem Natron nicht verschwindet, mit dem Mikroskope untersucht das Aussehen von lichtbrechenden Krystallen hat und mit blossem Auge besehen, die Erscheinung eines positiven Daguerreotypbildes macht. Man kann durch die verlängerte Einwirkung des Lichtes allein (ohne Quecksilber) Bilder erhalten, welche dasselbe Aussehen haben, wie jene unter Quecksilberdampf entwickelten. (Von Gaudin bestätigt; Jahresber. f. Chemie. 1848. S. 225.)

Das reine Sonnenlicht führt in beiläufig 2 bis 3 Secunden die sichtbare Zersetzung des Jodbromsilbers herbei, indem der weisse Niederschlag entsteht. Lange aber bevor der Lichteindruck sichtbar ist, kann man mit Quecksilberdampf das unsichtbare Bild entwickeln, nämlich in $^1/_{1000}$ Secunde. Claudet meinte, beide Processe seien verschieden; indem nach sehr kurzer Lichtwirkung wohl schon eine Attraction

Donné stützte darauf seine mit der ursprünglichen Arago'schen Theorie in Widerspruch stehende Theorie der Entstehung des latenten Lichtbildes; er nahm an, durch die Lichtwirkung werde der Zusammenhang der Jodsilberschicht gelockert (pulverig), so dass die Quecksilberdämpfe bis zur metallischen Silberplatte eindringen, während die nicht belichtete Jodsilberschicht infolge ihrer gleichmässigen Dichte das Silbermetall vor der Einwirkung der Quecksilberdämpfe schützt. Dieser Theorie trat in der Hauptsache Claudet bei, wie in der Note 6 ausgeführt ist.

Vergleichen wir damit die interessanten Versuche Moser's über die Theorie des Daguerreotypprocesses [1]). Er erklärte, die Lichtwirkung auf Daguerreotypplatten sei kein chemischer Process und die dadurch bewirkte Condensation von Dampf ganz analog wie die Hauchbilder (ausführlich Bd. I, Erste Abth., S. 182). Moser [2]) fand nämlich, dass Licht nicht nur die Condensation von Quecksilberdampf, sondern auch von Wasserdampf bewirkt, welcher letztere allerdings rasch wieder verdunstet; auch Wasserdämpfe kehren das Bild um, ähnlich wie Quecksilber. Auch reines Silber, Kupfer, Glas verändern sich im Lichte nach 1 bis 2 Stunden derartig, dass man Bilder durch Quecksilber, Jod oder Wasserdampf erhält; allerdings muss man unverhältnissmässig länger als mit Jodsilber belichten (vergl. Bd. I, Erste Abth., S. 182).

Diesen Theorien nähert sich jene von Besseyre, welcher glaubte, das Jodsilber werde durch das Licht in einen anderen Molecularzustand („in einen isomeren Körper") übergeführt, welcher Quecksilberdämpfe verdichtet [3]). Testelin nahm eine moleculare Aenderung des Jodsilbers an und suchte die Attraction von Quecksilber als ein elektrisches Phänomen zu erklären [4]) (vergl. Bd. II, S. 46).

Später wendete man sich namentlich infolge der Untersuchungen von Choiselat und Ratel im Jahre 1843 wieder von der Annahme der physikalischen Lichtwirkung ab und nahm wieder an [5]), dass das Silberjodid der Daguerreotypplatte chemisch zersetzt werde und zwar 1. unter Bildung von Silberjodid, während Jod ausgeschieden und von der Silberplatte wieder aufgenommen wird ($2\,AgJ = Ag_2J + J$). 2. Silberjodid bildet nach Choiselat und Ratel in Berührung mit Quecksilberdampf, Queck-

---

für Quecksilberdämpfe vorhanden sei, welche aber durch rothe oder gelbe Strahlen wieder aufgehoben werden könne; nach 2 bis 3 Secunden aber trete die sichtbare Veränderung (Zersetzung) des Jodsilbers ein und dies sei die Basis des eigentlichen Daguerreotypprocesses. (Philosoph. Magaz. Bd. 32, S. 199. Fortschritte d. Physik. 1848. S. 194. Jahrb. für Chemie. 1848. S. 225. Liverpool phot. Journ. 1857. 364. Kreutzer, Jahresber. 1857. 473.)

1) Poggendorff's Annal. d. Physik. 1842. Bd. 56, S. 177; Bd. 57, S. 1 und 23; Bd. 58, S. 105; Bd. 59, S. 155.

2) Moser führt als Beweis den Versuch Draper's an, der eine jodirte Silberplatte mit feuchtem Stärkepapier in die Sonne brachte; die Jodsilberplatte wurde dunkelgrün, verrieth aber nicht die geringste Spur freies Jod (Poggendorff's Annal. Bd. 56, S. 190).

3) National, 2. Oct. 1839; Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 74, S. 199.

4) Testelin, Essai de théorie sur la formation des images photographiques rapportée à une cause electrique 1860. Daselbst wird angenommen, die Molecüle des Jodsilbers erhalten eine elektrische Polarität und das Quecksilber schlägt sich auf den afficirten Partien nieder, wie ein leichter Körper von einer elektrischen Fläche angezogen wird.

5) Compt. rend. 1843. Bd. 16, No. 25; Bd. 17, No. 4. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 89, S. 311 und 359.



silberjodür und metallisches Silber ($2\,Ag\,J + 2\,Hg = Hg_2\,J_2 + 2\,Ag$). Danach würde also auch das nicht belichtete Jodsilber durch Quecksilber zersetzt, aber in anderer Weise, als das Subjodid; 3. Silbersubjodid bildet nämlich in Berührung mit dem durch die vorhin erwähnte Reaction entstandenen Quecksilberjodür, metallisches Quecksilber und Silber ($2\,Ag_2\,J + 2\,Hg_2\,J_2 = 3\,Hg\,J_2 + Hg + 4\,Ag$).

Die nicht belichteten Stellen bestehen nach dem Behandeln mit Quecksilberdampf aus Quecksilberjodür und feinzertheiltem, schwarzem metallischen Silber. Bei den belichteten Stellen wirkt aber das durch Wechselwirkung von dem auch hier noch in kleiner Menge vorhandenen Silberjodid[1]) entstandene Quecksilberjodür auf das durch die Lichtwirkung entstandene Silbersubjodid und bildet nun Silber und Quecksilber, welche sich zu einem weissen Amalgam vereinigen. Beim Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron löst sich das Quecksilberjodid ganz auf und lässt an den Lichtstellen weisses Silberamalgam zurück; an den Schattenstellen löst es das Quecksilberjodür auf[2]) und dunkles fein zertheiltes Silber bleibt zurück.

Mit der Annahme einer chemischen Zersetzung im Lichte lässt sich auch die Thatsache erklären, dass das Jodsilber der Daguerreotypplatten nach längerer Lichtwirkung unlöslich in unterschwefligsaurem Natron; durch die Theorie der physikalischen Aenderung des Jodsilbers lässt sich dieses Factum nicht erklären.

Becquerel legt aber in seinem Werke „La lumière" 1868 (Bd. 2, S. 175) wieder grossen Werth auf die physikalische Theorie, unter Anderem, weil die Condensation von Quecksilber viel grösser ist, als der Quantität des entstandenen Silbersubjodids entsprechen würde. Auch Hardwich nahm eine moleculare Umwandlung (keine chemische Zersetzung) des Jodsilbers an[3]).

Verfasser glaubt, es dürfte vielleicht sowohl eine chemische als physikalische Lichtwirkung im Vereine das Daguerreotyp erzeugen.

Dämpfe von Jod, Chlor oder Brom zerstören das latente Lichtbild der Daguerreotypplatte vollständig; nach dieser Behandlung entwickelt eine exponirte Platte mit Quecksilberdampf kein Bild mehr. Selbst wenn das Licht schon so stark gewirkt hatte, dass sich die Schicht dunkel färbt, zerstört Jod etc. die Entwickelungsfähigkeit des Bildes (Gaudin[4]). G. Shaw und Percy, welche sich eingehend mit dieser Erscheinung beschäftigten[5]), fanden, dass eine Daguerreotypplatte, auf welcher durch diese Behandlung das Lichtbild zerstört wurde, wieder geeignet ist, ein Lichtbild aufzunehmen, welches sich mit Quecksilber entwickeln lässt.

Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, das Silberjodid ($Ag\,J$) geht im Lichte in Silberjodid ($Ag_2\,J$) über und wird durch Jod wieder in das normale Jodid ($Ag_2\,J + J = 2\,Ag\,J$) übergeführt. Dagegen ist die Thatsache schwer zu erklären, dass eine exponirte Daguerreotypplatte nach mehrmaligem Anhauchen im Quecksilberdampf kein Bild mehr entwickelt, wie Daguerre[6]) beobachtet hatte.

---

1) Nach Choiselat und Ratel hängt die Güte des Daguerre'schen Bildes davon ab, dass auch an den Lichtstellen sich noch ein wenig eingesetztes Silberjodid vorfindet.

2) Und zwar unter Spaltung in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber, so dass minimale Spuren von Quecksilber erst beim Fixiren an den Schattenstellen gelangen.

3) Hardwich's Manual der phot. Chemie. 1863. S. 37.

4) Compt. rend. 1841. Bd. 1, S. 1187. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 81, S. 362.

5) Philosoph. Magazine. Dec. 1843. Hunt's Photography. 1851. S. 192.

6) Comptes rendus 1843. 11. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 88, S. 133.

Hier ist noch ein Beispiel zu erwähnen, dass eine versilberte und bromirte Platte sich rein chemisch entwickeln lässt:

Eine Kupferplatte mit Cyansilberkalium versilbert und mit Kupferbromid (5proc. Lösung durch einige Minuten) sensibilisirt, getrocknet und unter einem Negativ oder in der Camera 5 bis 6mal länger als eine nasse Collodionplatte exponirt, dann mit alkalischem Pyrogallol- oder Oxalat-Entwickler entwickelt und mit Cyankalium fixirt, gibt ein gutes Positiv (Waterhouse[1]). Auch auf einer gewöhnlichen Kupferplatte (ohne Versilberung) erhält man bei dieser Behandlung Bilder. In diesem Falle ist nun die Annahme einer chemischen Lichtwirkung zulässig; allerdings liegen hier keine eigentlichen Daguerreotypplatten vor. Dass sich aber eine gewöhnliche Daguerreotypplatte mit Pyrogallol entwickeln lässt, hatte schon Kingsley gezeigt[2]).

II. Die Ausübung des Daguerreotyp-Verfahrens.

A. Wahl der Metallplatten und Reinigung derselben.

Das Material, worauf das Daguerreotyp erzeugt wird, ist entweder eine Silberplatte[3]) oder zumeist eine stark versilberte Kupferplatte[4]); auch Silberpapier[5]).

Die Platten sollen vollig plan sein, eine hohe Politur[6]) besitzen oder leicht annehmen und frei von kleinen Poren sein.

---

1) Bull. Assoc. Belge de Phot. 1882. S. 349. Phot. Mitth. Bd. 19, S. 21. Phot. News. 6. April. 1882.

2) Nach Simpson's Bericht in Phot. News. 1865. Sept. S. 421, und Reissig's Referat in Phot. Corresp. 1866. S. 87. Kingsley nahm eine exponirte Daguerreotypplatte und goss darüber eine Lösung von Pyrogallol (alkalisch? oder sauer mit Silbernitrat?), welche das Bild mit allen Details entwickelte.

3) Geglühtes Silberblech jodirt sich 5mal rascher als gehämmertes (Besseyre, National. 2. October 1839. Dingler's Polyt. Journ. 1839. Bd. 74, S. 199).

4) Anfangs wurden silberplattirte Kupferplatten verwendet, nämlich sogen. Silberplaqué. Jedoch erkannte man auch die galvanisch versilberten Platten als sehr brauchbar (Kilburn, Philos. Magaz. Bd. 32, S. 541; Fortschr. d. Physik. 1848. S. 196; Boué, Compt. rend. Bd. 24, S. 466) und diese fanden wegen ihrer grösseren Billigkeit später mehr Anwendung.

5) Silberfolien auf Carton (Raifé, Compt. rend. 1840. Dingler's Journ. Bd. 77, S. 159).

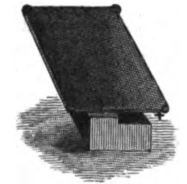
6) Um hohe Politur zu bekommen, copirte man sorgfältig polirte Kupferplatten galvanoplastisch; oder versilberte Glasplatten, schlug galvanisch Kupfer nieder und hob die Schicht ab (Englische Patente 1852 und 1855; Power, Abridgements Specif. Patent. I, S. 20; Petitjean und Pêtre, ibid. I, S. 44.

B. Umbiegen der Platten.

Damit die Platte das Putzbrett nicht zerreise, müssen die Ecken umgebogen werden. Man legt dieselbe, das Kupfer nach unten, an den Rand eines Tisches, biegt mit einem scharfkantigen Instrumente die überspringenden Ecken nach innen und schlägt dieselben dann platt. Diese übrigens leicht auszuführende Arbeit lässt sich durch kleine sinnreiche Instrumente noch bedeutend erleichtern.

C. Putzen und Poliren der Platten.

Das Putzbrett (Fig. 42) besteht aus einem ebenen Holzbrettchen, welches mit Tuch überzogen ist und an seinen Ecken vier Klemmschrauben hat, welche die Platte in fester Stellung halten. Da zwei dieser Schrauben beweglich sind, kann man auf demselben Brettchen Platten von verschiedener Grösse putzen. Man muss das Brettchen fest an den Tisch schrauben, um ein ungleiches Putzen zu vermeiden. Die Häkchen, welche die Platte festhalten, sollten aus reinem Silber bestehen, damit kein fremdes Metall die Oberfläche des Silbers verunreinige.


Fig. 42. Putzbrett.

Nachdem die Platte auf das Putzbrett gelegt ist, wird sie geputzt, indem man sie mit feingepulvertem Tripel bestreut. Eine Fingerspitze voll genügt für eine Viertelplatte. Man fügt 10 bis 20 Tropfen Alkohol von 38 Grad hinzu und vertreibt beides auf der Platte mit einem Bäuschchen wohlgereinigter weisser und gekrempelter Baumwolle, bis die Platte trocken geworden ist. Dann nimmt man ein anderes Baumwollbäuschchen und putzt den Tripel ganz weg. Man muss sich dabei in Acht nehmen, die Platte mit schwitzenden Fingern zu berühren, und so lange das Reiben fortsetzen, bis die Baumwolle von einem metallischen Silberanfluge beschmutzt scheint. Zuletzt putzt man die Platte mit frischer Baumwolle und Polirroth. Ob das Putzen gut ausgeführt ist, erkennt man beim Anhauchen der Silberfläche, welche dadurch ein feingekörntes, regenbogenfarbiges Aussehen erhalten muss und keine Spuren des Wischens zeigen darf.

Die wesentlichsten Punkte beim Putzen sind: 1. dass die Baumwolle nicht warm wird und die Hand um so viel leichter aufdrückt, je länger man geputzt hat; 2. dass beim Anhauchen kein Speichel auf die Platte fällt, weil dann das Putzen von vorn beginnen müsste.

So schwierig aber auch das Putzen der Platten erscheint, darf man doch behaupten, dass sich bei einiger Uebung eine halbe Platte recht wohl in drei Minuten vollkommen putzen lässt.

Zum Putzen der Platten wurden alle erdenklichen Stoffe vorgeschlagen. — Daguerre bestreute die Platte bei seiner alten Methode (1839) mittels eines Muslin-Beutels mit feinstem geschlämmten Bimsstein und rieb sie mit in ein wenig Olivenöl getauchter Baumwolle wiederholt. Um das Oel zu entfernen rieb er dann mit Bimsstein und trockener Baumwolle, hierauf mit etwas verdünnter Salpetersäure (1:16) und schliesslich nochmals mit Bimsstein. Die Platte wurde dann über einer Spirituslampe erhitzt bis die Oberfläche weisslich wurde und nochmals mit Bimsstein polirt. In einer späteren Abhandlung (Compt. rend. 22. April 1844; Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 284) empfahl Daguerre ein äusserst complicirtes Verfahren: Nämlich Abreiben mit Tripel, Engelroth, Quecksilbersublimat-, Cyanquecksilber-, Chlorgold- und Chlorplatin-Lösung (vergl. auch Martin's Handbuch d. Phot. 1851. S. 50). — Bimsstein wurde später als zu scharf aufgegeben und Tripel, gebranntes Knochenpulver, Wiener Kalk (gebrannter Kalk) Englischroth (Polirroth) angewendet. Man rieb meistens mit Tripel oder Knochenmehl und Olivenöl mittels Baumwolle ab und beseitigte das Oel mittels Wolle, Alkohol und Tripel etc., indem man darauf achtete, dass der Brei nicht eintrocknete; schliesslich wurde mit feinem Pulver und Wolle trockengeputzt. — Andere benutzten statt des fetten Oeles: Terpentinöl, Weingeist, Lavendelöl. Namentlich Lefèvre und Foucault empfahlen Poliren mit Bimsstein und einigen Tropfen nicht rectificirtem Terpentinöl und schliessliches Abreiben mit Stärkemehl. Sie verwendeten die Platten unmittelbar, ohne weiteres Poliren; die dünne zurückbleibende Harzschicht erklärten sie für günstig, d. i. als Gegenmittel gegen „Bromschleier“ (Compt. rend. 1843. 2. Sem. No. 6. Dingler's Journ. Bd. 89, S. 421). — Die Flüssigkeiten, die nach dem ersten Abschleifen verwendet werden, haben einen Einfluss auf den Charakter des Bildes. Verdünnte Salpetersäure soll am ungünstigsten, Salpeteräther sowie Terpentinöl am besten wirken (Martin's Repertorium d. Phot. 1849. II, S. 32). — Tripel und Wasser und eine mit Filz überzogene Holzscheibe (Fig. 43 und 44) empfahl Uhlenhut (Anweisung z. Daguerreotypie. 1849. S. 10); es musste aber ein Poliren nachfolgen.

Als Platten-Putzmaschinen verwendete man rotirende Filzscheiben oder Sammetwalzen (z. B. Monson 1854, Abridgements of Patent. Specific. Phot. 1861. S. 36; vergl. auch Ergänzungsheft zu Bd. I dieses Handbuchs).

Die geputzte Platte muss dann polirt, d. h. die matte Schicht muss glänzend werden. Man bedient sich dazu zweier Polirbretter (Fig. 45). Dies sind Bretter mit Handhabe, welche mit Tuch und Damhirschleder überzogen sind. Sie sind etwas breiter als die Platte und etwa 60 cm lang.

Es ist unmöglich, eine Platte mit einem neuen Polirbrett gut zu poliren. Um dasselbe zum Poliren geeignet zu machen, überzieht man es mit einem Ueberschuss von sehr feinem Polirroth und reibt 10 bis 20 Minuten eine Platte damit. Besitzt man ein schon gebrauchtes Polirbrett, so reibt man die Platte, bis sie eine glatte schwarze Fläche zeigt.



Fig. 43. Fig. 44.
Putzballen.

Fig. 45.
Polirbrett.

Man muss in der Längsrichtung der Platte reiben, dann in der entgegengesetzten und endlich aufhören, wo man anfing. Die Oberfläche wird darauf mit dem zweiten Polirbrett aus Damhirschleder ohne Polirroth glänzend gemacht. Die so polirte Platte wird in einen Plattenkasten gesetzt, um noch an demselben Tage verwendet zu werden.

D. Das Jodiren der Platten.

Um die Silberplatte empfindlich zu machen, wird sie den Dämpfen von Jod oder Gemischen von Jod mit Brom und Chlor ausgesetzt. Anfangs verwandte man Jod allein [1]). Später erkannte man, dass Bromjod [2]),

---

1) Bei Daguerre's erstem Verfahren (1839) wurde bloss Jod allein angewendet und die Silberplatte nur Joddämpfen ausgesetzt. Die Silberplatte wird beim Jodiren zuerst gelb, dann nacheinander rosenroth, roth-violett, grünlich-blau. Bei fortgesetztem Aussetzen den Joddämpfen wiederholen sich die Färbungen zweimal in derselben Reihenfolge (Schicht 2. und 3. Ordnung). Daguerre jodirte zuerst (1839) bis zum Goldgelb, später (1844) bis zu einem ins Violett stechenden Rosenroth 1. Ordnung; die grünblaue Schicht ist nach Daguerre sehr unempfindlich. Nach Claudet sind die Schichten 2. Ordnung viel empfindlicher als die 1. und 3. Ordnung (Compt. rend. 1847. No. 25. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 107, S. 159). — Baden in alkoholischer Jodtinctur ist schlecht, jedoch Aussetzen den Dämpfen gewässerter (weingelber) Jodtinktur sehr gut, weil die Jodirung in 1 bis 2 Minuten, nach Daguerre's Verfahren aber in 5 bis 30 Minuten, beendigt ist (Ascherson 1839, Poggend. Annal. Dingler's Journ. Bd. 75).

2) Bromjod im Daguerreotyp-Process wurde von Goddard am 12. December 1840 in einem kurzen Briefe in der „Literary gazette" erwähnt und die schnelle Wirkung des Bromjodes bekannt gemacht. Claudet las in der Royal Soc. am 10. Juni 1841 seine Note, worin ebenfalls die günstige Wirkung des Bromjodes besprochen und die genaue Zusammensetzung dieser Substanz, auf welche viel ankommt, mitgetheilt wurde. Aus diesem Grunde wurde von Manchem (aber mit Unrecht) die Priorität der Einführung des Bromjodsilbers in die Photographie Claudet zugeschrieben.

Zur Darstellung von Bromjod trug man Jod so lange in flüssiges Brom ein, bis die ganze Masse fest wurde. 1 Theil davon in 100 Theilen Wasser gelöst diente zum

Bromchlor[1]) oder Chlorjod[2]) empfindlichere Platten als Jod allein gibt. Diesen Dämpfen wurden die Silberplatten entweder unmittelbar[3]) oder nach vorhergegangener Jodirung[4]) ausgesetzt.

Sehr klare und empfindliche Platten erhält man, wenn man die Platte zuerst Jod-, dann Brom- und schliesslich wieder Joddämpfen aussetzt[5]), ein Vorgang, der 1848 von Laborde empfohlen[6]) wurde und sich bald Eingang verschaffte.

Ausser Brom und Chlor wurden noch viele andere Substanzen als Beschleuniger jodirter Platten empfohlen[7]).

Jodiren (Fortin, Technologiste. 1844. S. 356. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 93, S. 213). Gaudin mischte Brom und alkoholische Jodtinctur.

1) Kratochwilla, October 1840 (Dingler's Journ. Bd. 81, S. 149).

2) Chlorjod wurde 1841 von Claudet (Mai 1841, Dingler's Journ. Bd. 82, S. 239), Kratochwilla (April 1841, Dingler's Journ. Bd. 81, S. 149), Goddard (Februar 1841, Phot. Archiv. 1864. S. 125) empfohlen; es gibt empfindlichere Schichten als Jod allein, aber nicht so empfindliche als Jodbrom, gibt aber kräftigere Bilder als letzteres. Gute Resultate erhält man nur bei sorgfältiger Darstellung des Präparates. Am besten ist doppelt Chlorjod, welches man durch Ueberleiten von Chlor über Jod erhält bis die anfangs flüssige Verbindung erstarrt. Vor dem Gebrauche löst man in der 100fachen Menge Wasser auf. Die Lösung soll bei Gegenwart von Schwefelsäure am haltbarsten sein (vergl. Heeren, Martin's Handb. d. Phot. 1851. S. 64. Dingler's Journ. Bd. 101, S. 29). Man kann damit sofort die Silberplatte bis ins Bläuliche dämpfen, aber es ist besser, früher mit reinem Jod zu jodiren.

3) Z. B. nach Fortin (Technologiste. 1844. S. 356. Dingler's Journ. Bd. 98 S. 213).

4) Sehr beliebt war es, die Platte zuerst Joddämpfen, dann erst Brom, Chlor, Bromjodid, Bromchlor oder Jodchlor auszusetzen, wodurch sie empfindlicher wurde. Zu starkes Bromiren gibt einen grauweissen Schleier („Bromschleier"; Lefèvre und Foucault, Compt. rend. 1843). Die „violett" jodirte Platte wurde über Bromwasser bromirt bis sie blau wurde (Fitzeau, Compt. rend. 1841. Dingler's Journ. Bd. 81, S. 365). Choiselat und Ratel empfahlen 1 Th. Brom gelöst in 2 Th. Bromoform (Compt. rend. 1843. No. 19. Dingler's Journ. Bd. 91, S. 78). Valicourt jodirte zuerst bis Dunkelgelb und setzte dann 25 bis 30 Secunden den Dämpfen von Bromjod aus oder jodirte rosenroth-violett und bromjodirte aber dann 60 bis 70 Secunden; das Bromjod wurde wie nach Fortin (Note 2, S. 117) dargestellt und 1:200 gelöst (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 211. Technologiste. 1844). — Natterer (24. März 1841, Dingler's Journ. Bd. 81, S. 149) setzte zuerst Jod- dann Chlordämpfen aus. — Es wurden auch Geheimmittel verkauft, z. B. „Wolcott's amerikanische Mischung" (Bromchlor), „Guérin's ungarische Auflösung" ($Br + Cl + J$) u. a.

5) Dadurch soll der sogen. Bromschleier verhindert werden.

6) L'Echo du monde savant. 15. Aug. 1844.

7) Z. B. Chlorigsäure-Gas soll 180mal empfindlicher machen (Belfield und Lefèvre, Compt. rend. 1843. No. 17. Dingler's Journ. Bd. 90, S. 449). — Ammoniak (30 Secunden lang geräuchert) empfohlen von Hewet (London and Edinb. Philos. Magaz. Bd. 17, S 405. Dingler's Journ. 1845) und Nothomb (Dingler's Journ. 1846. Bd. 101, S. 24). Werden jodirte Silberplatten den Dämpfen von Chlor- oder Brom-



Die Meinung, dass die Feuchtigkeit beim Jodiren resp. Bromiren schade, veranlasste Bingham[1]) zur Einführung von Bromkalk, Chlorkalk etc., welche sich bald allgemein einbürgerten. Dieses Verfahren soll hier auch beschrieben werden.

Die Operation des Jodirens kann folgendermassen durchgeführt werden:

Der Kasten, welcher die flüchtigen Substanzen enthält, die zum Empfindlichmachen der Platte dienen, besteht aus einer Porzellanschale mit vorspringenden Rändern und verschiebbarem Deckel aus mattem Glase, eingeschlossen in einen Holzkasten, welcher die Platte aufnimmt. Wenn man den Glasdeckel wegzieht, kann die Platte der Einwirkung von Jod- und Bromdämpfen ausgesetzt werden. Fig. 46 zeigt den Daguerre'schen Kasten (*E* Rahmen für die Platte, *D* Schale für Jod, *J* Gasstoff, um die Dämpfe zu zertheilen, *C* Deckel, um die Joddämpfe

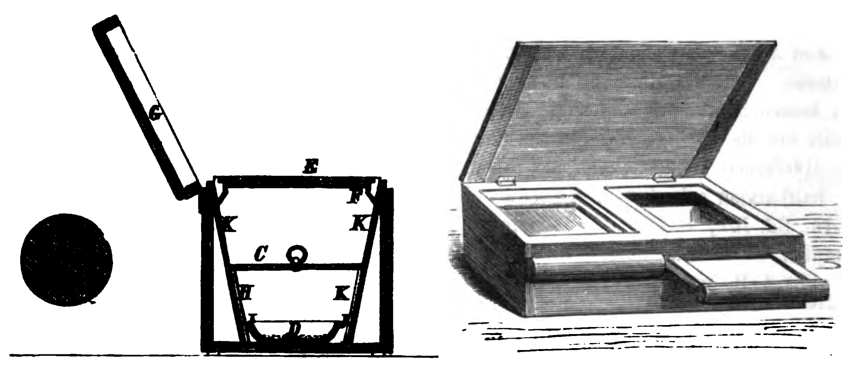


Fig. 46. Daguerre's Jodurungskasten. Fig. 47. Jodbromkasten.

ganz abzusperren). Fig. 47 zeigt einen Doppelkasten, mit zwei Schalen, wovon die eine Bromkalk[2]), die andere Jod enthält. Die Platte wird

---

schwefel ausgesetzt, bis sich die dunkelgelbe Farbe ins Röthliche verändert hat und dann in die Camera gebracht, so ist nach etwa 10 Secunden das Bild eines hellerleuchteten Gegenstandes noch nicht sichtbar; dasselbe entwickelt sich aber im Dunkeln von selbst, oder auch, wenn man die Platte erwärmt oder in schwaches Tageslicht bringt. Bei längerer Exposition in der Camera tritt das Bild schon dort hervor. Fixirt wird mit Fixirnatron Cyankalium (Natterer, Dingler's Journ. Bd. 125, S. 25. Fortschr. d. Physik. 1852. S. 348). Das Verfahren ist unempfindlich.

1) Philos. Magaz. 1846. S. 287. Dingler's Journ. Bd. 102, S. 225.

2) Bromkalk ist eine rothe Substanz mit starkem Bromgeruch, den man nicht einathmen darf. Der Bromkalk ist keine bestimmte Verbindung, denn der Kalk kann sich nur mit der Bromwasserstoffsäure zu Bromcalcium vereinen, sondern ein blosses Gemisch aus Kalk, Bromcalcium und einer besonderen Bromverbindung, die wahrscheinlich dem unterchlorigsauren Kalk entspricht. Wir lassen hier die Bereitungsweise des Bromkalks nach Monckhoven (Handb. d. Phot. 1865. S. 42) folgen. Sie ist ähnlich der ursprünglichen Bingham'schen Methode:

auf einen Holzrahmen gelegt, welcher in einem Falz sich verschieben lässt. Sie kann auf diese Weise ohne Mühe der auf einander folgenden Einwirkung von Jod und Brom ausgesetzt werden.

Die Schale muss etwas tief sein, damit eine ungleiche Einwirkung vermieden werde. Auf dem Boden der Schale wird eine Schicht von festem Jod[1]) (25 g auf eine Viertelplatte) mit einem Blatte dicken und gleichförmigen Löschpapiers bedeckt, welches sich mit Jod imprägnirt und dadurch die Einwirkung gleichmässiger macht[2]).

Nun wird die Platte auf den Holzrahmen gelegt und etwa 30 bis 50 Secunden (bis 3 Minuten) der Einwirkung des Joddampfes ausgesetzt.

Man übergiesst ungelöschten Kalk mit hinreichendem Wasser, um ihn vollständig zu löschen, dann schlägt man ihn durch ein Haarsieb und bringt ihn endlich in eine Flasche mit weitem Halse und eingeschliffenem Stöpsel. Wenn die Flasche ein Kilogramm gelöschten Kalks enthält, giesst man rasch 100 g Brom zu, dessen widerliche und gefährliche Dämpfe man sorgfältig meiden muss. Die sofort verschlossene Flasche wird einige Minuten tüchtig geschüttelt und das Gemisch 24 Stunden an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Dann öffnet man die Flasche und zerstösst die Klumpen mit einer Mörserkeule aus Porzellan oder Glas, um ein recht homogenes Gemisch zu bekommen. — Jetzt werden abermals 75 g Brom auf den Kalk geschüttet und alle eben beschriebenen Operationen wiederholt, bis man endlich die unter dem Namen Bromkalk bekannte röthliche Substanz erhält. Auf alle Fälle ist dabei am wichtigsten, dass man die Klumpen wohl zerstosse, um ein pulveriges Gemisch zu erzielen.

Der so bereitete Bromkalk wird in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln verwahrt, die man nur öffnet, wenn man sich des Inhaltes bedienen will. Uebrigens hält sich diese Substanz auf lange Zeit.

Der Chlorbromkalk wurde früher (besonders von Le Gros) mit vielem Glück als beschleunigende Substanz verwendet.

Man erhält einen Chlorbromkalk von ausgezeichneter Wirkung, wenn man wie beim Bromkalk verfährt, aber 120 g Chlorbrom zum Kilogramm Kalk setzt, indem man das erste Mal 80 g, das zweite Mal 40 g nimmt. Die so erhaltene Substanz sieht dem Bromkalk überaus ähnlich.

Einige Operateure bedienten sich mit Vortheil des Bromkalks und der Brommagnesia, welche sie also bereiten:

Man mischt in einem Mörser aus Porzellan

200 g kohlensaure Magnesia

mit 800 g gelöschtem Kalk.

Diese Masse wird in eine Porzellanschale mit abgeschliffenen Rändern gebracht und mit Hilfe eines mattgeschliffenen Glases, welches als Deckel dient, hermetisch verschlossen. Auf das Gemisch stellt man Uhrgläser, in welche 100 bis 150 g Brom oder Chlorbrom gebracht werden, und überlässt das Ganze auf einige Tage sich selbst. Der Kalk absorbirt nun das Brom gänzlich und verwandelt sich in eine sofort brauchbare Chlorbromverbindung.

1) Oder Jodtinctur (S. 116, Note 1), Chlorjod (S. 117, Note 2).

2) Séguier tränkte Leinwand mit Jod, brachte darüber Pappendeckel an, durch welchen das Jod auf die Platte sehr gleichmässig wirkte (1840. Dingler's Journ. Bd. 75, S. 240).

Man betrachtet sie von Zeit zu Zeit bei ganz schwachem Tageslichte und nimmt sie heraus, sobald sie eine goldgelbe Färbung angenommen hat. Natürlich wird dies im Sommer rascher und im Winter langsamer vor sich gehen, zumal wenn die Temperatur sehr niedrig ist.

Jetzt wird die Platte auf den Bromkalk gebracht, dessen Bereitung wir oben angegeben haben. Man lässt diese Substanz einwirken, bis sich eine violette Färbung zeigt. Dies wird etwa 20 Secunden dauern. Uebrigens lernt man aus der Praxis, wie lange das Brom einwirken muss. Bei einem allzu langen Verweilen im Bromkasten wird das Bild vom Quecksilber nur langsam entwickelt.

Bei den beiden eben beschriebenen Operationen kann ein schwacher Lichtstrahl keinen nachtheiligen Einfluss ausüben, aber bei der folgenden Operation muss vollständige Dunkelheit herrschen, weil dann die Platte die höchste Empfindlichkeit erhält. Diese Operation besteht darin, dass man die Platte abermals etwa 30 Secunden den Joddämpfen aussetzt, wodurch sie eine stahlblaue Färbung erhält. Die Platte ist jetzt lichtempfindlich und wird sofort in die Cassette gebracht [1]), um exponirt zu werden. Sie bleibt jedoch länger als eine halbe Stunde empfindlich, und Manche gaben an, dass es sogar besser sei, eine halbe Stunde zu warten, bevor man sie exponirt und dass sie sogar mehrere Tage empfindlich bliebe [2]).

E. Exposition [3]).

Vergl. Empfindlichkeit der verschiedenen Processe vorliegendes Heft, S. 69. [Ueber diesen Gegenstand s. ferner Bd. I, Erste Abth., S. 132.]

F. Entwickelung des Bildes.

Nach der Exposition wird das Bild den Quecksilberdämpfen ausgesetzt. Fig. 48 und 49 zeigt den Daguerre'schen Entwickelungskasten, Fig. 50 eine andere Form.

Ein rechtwinkliger Kasten aus Nussbaumholz hat in seinem oberen Theile einen Falz, der im Winkel von 35 Grad geneigt ist. In diesen Falz lässt sich die Cassette *B* der Camera schieben. Etwa in der Mitte des Kastens, 15 cm von der Platte entfernt, befindet sich eine eiserne Schale *C*, welche ihn in zwei Theile theilt. Diese Schale enthält etwa 400 bis 600 g Quecksilber [4]). Darunter befindet sich eine Spirituslampe *D*,

1) Daguerre rieth, die jodirte Platte nicht über eine Stunde liegen zu lassen.

2) S. Draper (Philos. Magaz. 1840. S. 218. Dingler's Journ. No. 78, S. 120).

3) Draper hatte das erste Porträt mit einer einfachen 7 Zoll-Linse im Schatten 5 bis 7 Minuten, in der Sonne 20 bis 90 Secunden belichtet. Später brauchte man im Schatten etwa 30 bis 40 Secunden.

4) Pauer benutzte eine amalgamirte Zinkplatte (Dingler's Journ. 1843. Bd. 90, S. 78).

deren Flamme sich so regeln lässt, dass die Temperatur des Quecksilbers eine constante bleibt. Diese Temperatur wird durch ein Quecksilberthermometer *F*, dessen umgebogene Kugel sich in dem erwärmten Metall befindet, dessen Röhre aber aus dem Kasten hervortritt, nach aussen sichtbar gemacht. Ein gelbes Glas, welches sich an der Seite des Kastens befindet, macht es möglich, beim Scheine einer Kerze den Vorgang zu beobachten.

Man beginnt damit, das Quecksilber auf 50 bis 60 Grad C. zu erwärmen, dann wird die Cassette mit der Platte so in den Kasten gebracht, dass das Quecksilber und die Bildfläche sich einander gegenüber

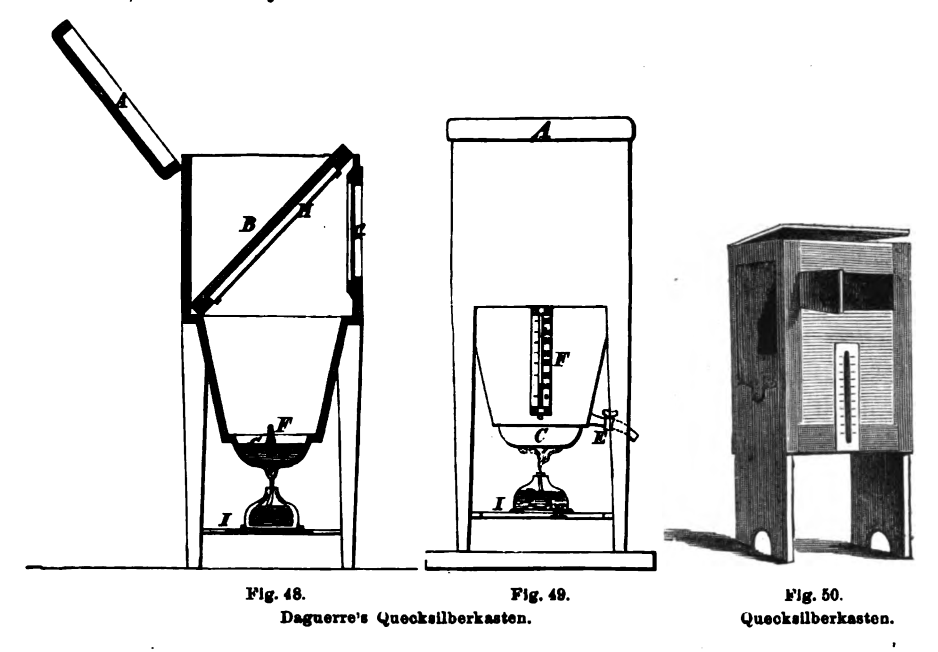


Fig. 48. Fig. 49. Daguerre's Quecksilberkasten.

Fig. 50. Quecksilberkasten.

befinden. Das Bild entwickelt sich gewöhnlich in zwei oder drei Minuten. Die längere oder kürzere Dauer der Entwickelung hängt von der Grösse der Platte und der Temperatur des Quecksilbers ab [1]). Eine Viertelplatte braucht zwei Minuten, eine ganze Platte sechs Minuten. Man soll das Hervortreten des Bildes erst nach Verlauf von 1 oder $1^1/_2$ Minuten beobachten, weil die Oberfläche desselben so empfindlich ist, dass das schwächste Licht genügt, um einen Schleier hervorzurufen. Wenn endlich die gewünschte Vollendung erreicht ist, nimmt man die Platte aus dem Kasten, um sie zu fixiren. Wenn die Expositionszeit zu lang gewesen ist, erscheint das Bild mit einem Schleier; war sie dagegen zu

1) Bei 10 Grad C. dauert es zwei Stunden (Claudet, L'Institut. 1842. Bd. 10, S. 442).

kurz, so haben sich allein die stark beleuchteten Theile des Gegenstandes abgezeichnet, während die Schatten nicht die nöthige Kraft zeigen (siehe unten).

Verschiedene Unreinigkeiten des Quecksilbers und Nebenbestandtheile stören die Entwickelung[1]. Anhauchen der Platte vor dem Entwickeln schadet dem Bilde sehr (Daguerre), wie Feuchtigkeit auch der Entstehung des Bildes in der Camera entgegenwirkt.

Man kann auch eine Daguerreotyp-Platte zugleich exponiren und entwickeln, wenn man in die Camera Quecksilberdämpfe bringt[2].

G. Das Fixiren.

Fixirt wurde meistens mit unterschwefligsaurem Natron, obschon es noch andere Mittel gibt[3].

Die Lösung zum Fixiren wird in eine Porzellanschale gegossen und die Platte ohne Verzug eingetaucht. Gewöhnlich löst sich das Jodsilber in weniger als 5 Minuten, besonders wenn man die Platte in der Lösung auf und ab bewegt. Nach dem Fixiren spült man mit vielem Wasser ab.

H. Das Vergolden.

Das nun fixirte Bild muss noch vergoldet werden[4]. Deshalb wird es der Einwirkung einer erwärmten Goldlösung unterworfen. Die vom Abwaschen noch feuchte Platte wird auf ein wagerechtes Gestell zum

---

1) Z. B. schadet ein Oxydhäutchen des Quecksilbers (Chevalier, Manual de Phot.). — Laborde wendet Aether im Quecksilberkasten an, welcher der Oxydation entgegen wirken soll (Bull. Soc. d'Encouragm. 1849. Dingler's Journ. Bd. 112, S. 123).

2) Claudet (1842; Dingler's Journ. Bd. 87, S. 237).

3) Daguerre gab als Fixation unterschwefligsaures Natron oder das weniger wirksame Kochsalz (in heisser Lösung) an. Gaudin: Cyansilber-Cyankalium (Compt. rend. 1853. Dingler's Journ. B. 91, S. 77). Prechtl fixirte durch Baden mit verdünntem Schwefelammonium, wobei nur die nicht amalgamirten Stellen grau wurden (Dingler's Journ. Bd. 76, S. 318). Draper legte die entwickelte Platte in Kochsalzlösung und berührte sie mit einem Zinkstab, wobei sofort die gelbe Farbe des Jodsilbers verschwand und das Bild fixirt wurde (Philos. Magaz. 1840. S. 217. Dingler's Journ. Bd. 78, S. 120).

4) Dies ist eine Erfindung Fizeau's; dadurch werden die Bilder haltbarer. Bevor dies bekannt war, suchte man den Schutz durch eine Dextrinschicht zu bewirken (Dumas). Fizeau empfahl 1840: 1 Th. Chlorgold und 500 Th. Wasser und 300 Th. unterschwefligsaures Natron und 500 Th. Wasser zu mischen (Compt. rend. 1840. II, No. 6). Fordos und Gélis erkannten das unterschwefligsaure Goldoxydulnatron („Goldsalz“) als wirksames Princip und beschrieben dieses Salz genau (Compt. rend. 1844. S. 629). — Bisson vergoldete die Platten galvanisch (Compt. rend. 1842. S. 573).

zum Vergolden gebracht (Fig. 51), dann mit einer Lösung von Goldsalz, im Verhältniss von 1 g auf 1000 g Wasser, begossen und endlich auf der Spirituslampe stark erwärmt. Die Lichter des Bildes, welche beim Herausnehmen aus dem unterschwefligsauren Natronbade eine bläuliche Färbung zeigten, werden unter der Einwirkung dieser Lösung schön weiss.



Fig. 51.

Endlich giesst man die Chlorgoldlösung von der Platte und taucht dieselbe entweder in destillirtes Wasser oder in gut filtrirtes Regenwasser, um die letzten Spuren des Goldsalzes zu entfernen. Nach dem Trocknen kann das Bild eingerahmt und colorirt werden.

J. Coloriren der Daguerreotypen.

Vor allen Dingen muss die Fixage mit Chlorgold mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, damit die Farben gut an der Platte haften, denn wenn dies nicht der Fall wäre, würde der Pinsel eine Menge von Einzelheiten verwischen und das Bild vollständig verdorben werden.

Die eigens für diesen Zweck bereiteten Farben werden in Pulverform verwendet. Man reibt sie mit etwas Wasser an und trägt sie mit einem sehr feinen Pinsel auf die Platte [1]). Gold und Silber werden auf dieselbe Weise angebracht.

Hierher gehört auch Talbot's Erfindung auf Dagrerreotyp-Platten mittels einer Bleilösung und eines elektrischen Stromes farbige galvanische Niederschläge zu erzeugen [2]).

K. Wieder-Auffrischung alter Daguerreotypen.

Mechanisch zerstörte, verwischte Daguerreotypen sind nicht zu retten.

Sind die Platten aber im Laufe der Zeit fleckig geworden, in Schwefeldämpfen angelaufen oder mit einem grauen Schleier überzogen, so kann man sie vollkommen restauriren. Man benetzt die Platte und

1) Lechi fertigte 1842 solche Bilder an (Bull. Soc. d'Encourag. Nov. 1842. Dingler's Journ. Bd. 87, S. 79). Beard liess sich 1842 ein englisches Patent darauf geben, die Farben mit Gummi, Hausenblase etc. zu versetzen, fein zu pulvern, auf das Daguerreotyp zu tupfen und durch Anhauchen zu fixiren (London. Journ. of Arts. Dec. 1842. Dingler's Journ. Bd. 87, S. 315). Jahn trug einen Harzfirniss auf und malte auf diesem (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 217).

2) Talbot nahm 1841 auf diese Erfindung ein Patent (Abridgements of Specifications relating to Phot. 1861. I, S. 5. Dingler's Journ. Bd. 82, S. 192). — Aehnliches gab Böttger an (Dingler's Journ. Bd. 77, S. 238).

taucht sie in Cyankalium-Lösung (1:100); eventuell kann man stärkere oder erwärmte Cyankalium-Lösung versuchen. Man spült noch einige Minuten gut ab; ist der Schleier nicht verschwunden, so muss man mit einem Bauschen weicher Baumwolle sanft abreiben und dann aufs Neue in die Cyankalium-Lösung bringen. Endlich wird mit vielem Wasser abgespült und das Bild wird mehr oder weniger von seiner früheren Kraft wiedererlangt haben [1]).

L. Reproduction und Uebertragen von Daguerreotypen.

J. W. Draper fand, dass ein Ueberzug von Hausenblase nach dem Trocknen und Ablösen das Bild einer vergoldeten Daguerreotypie mitnimmt. Es sind auf der Hausenblasen-Folie nunmehr alle Details wiedergegeben und sowohl im reflectirten als durchfallenden Lichte sichtbar. Draper nannte diese Bilder Tithonotypien [2]).

Später überzog er die Daguerreotypplatten galvanoplastisch mit Kupfer und hob die Schicht ab, welche das Bild trug. Die Kupfercopie konnte er neuerdings abnehmen [3]).

Becquerel hatte 1848 angegeben [4]), dass auf die mit Quecksilberamalgam bedeckten Stellen einer nicht fixirten Daguerreotypplatte in einem Kupfervitriolbade auf galvanoplastischem Wege Kupfer zuerst niederschlagen wird (nicht so rasch auf die Jodsilberfläche); man erhält auf die Weise ein detaillirtes rothes Kupferbild. — Poitevin nahm ein solches Bild, behandelte es mit unterschwefligsaurem Natron, wusch, goss eine Gelatineschicht darüber, liess erstarren und zog die Gelatinehaut ab. Es adhärirte das Kupfer und es wurde ein transparentes Negativ erhalten, welches auf Papier copirt werden konnte [5]).

Daguerreotypen können in der Camera auf empfindliche Glasplatten und dann auf Papier copirt werden — ein jetzt allgemein üblicher Vorgang.

Andere Methoden der Vervielfältigung s. Capitel „Heliogravure“.

---

1) Monckhoven's Handbuch d. Phot. 1865. Marowsky, Phot. Mitth. Bd. 11, S. 36; Bd. 14, S. 34. Phot. News. 1875. S. 545. Brit. Journ. of Phot. 1880. S. 638.

2) Philos. Magaz. 1843. S. 365. Dingler's Journ. Bd. 88, S. 304. — Aehnliche Processe beschrieben: Edwards (Mechanic. Magaz. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 304) und Lefèvre (Journ. Lond. Phot. Soc. 1857. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 303).

3) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 91, S. 167.

4) Compt. rend. Bd. 27, S. 13.

5) Poitevin's Traité des Impressions photogr. 1883. S. 36.

M. Daguerreotypen auf Papier.

Wird Papier mit Silbernitrat[1]) oder phosphorsaurem Silberoxyd[2]) getränkt, dann mit Jod und Brom geräuchert, oder mit Bromkalium, dann Silbernitrat gebadet[3]), so entwickelt Quecksilberdampf ein negatives Bild; dasselbe geschieht auf einer gewaschenen Jodsilber-Collodionplatte[4]).

Hunt's Daguerreotypen auf Papier werden in folgender Weise dargestellt: Papier wird auf schwacher Chlorammonium-Lösung schwimmen gelassen, abgewischt, getrocknet und in schwache Silbernitrat-Lösung getaucht. Man lässt es etwas (nicht ganz) trocknen, setzt es in einem verschlossenen Gefäss Schwefelwasserstoffdämpfen aus, legt das dunkelbraune Papier in stärkere Silberlösung und schwefelt nochmals. Um es empfindlich zu machen, dämpft man es mit Jod oder besser badet es in einer Lösung von Jod in Jodkalium; man trocknet in der Wärme. Die Bilder darauf werden mit Quecksilberdampf oder durch Eintauchen in Quecksilberchlorid entwickelt. Ganz ähnlich erhält man Bilder, wenn man bei diesem Process Phosphorwasserstoff statt Schwefelwasserstoff anwendet[5]). Vergl. auch S. 55.

---

1) Bousiques, Compt. rend. Bd. 31, S. 630. Jahrber. d. Chemie. 1850. S. 195.

2) Hunt's Researches on Light. 1844. S. 90.

3) Bayard, Martin's Handb. d. Phot. 1852. S. 92.

4) Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 339. Nach Reissig entwickeln Quecksilberdämpfe auf Jodsilber-Collodionplatten nur dann ein Bild, wenn das Jodsilber bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat exponirt worden war (Phot. Corresp. 1867. S. 104).

5) Hunt's Researches on Light. 1844. S. 90. De Roth, Fortschritte d. Phot. 1868. S. 8.

NEUNTES CAPITEL.

DIE NEGATIV-PHOTOGRAPHIE AUF PAPIER ODER TALBOTYPIE.

Literatur:

Hunt, Photography. 1851. — Hunt, Manual of Photography. 1857. — Valicourt, Manuel complet de photographie. 1851. S. 524. — Blanquart-Evrard, Traité de photographie sur Papier. 1851. — Le Gray, Photographie traité des procédés sur papier sec. etc. 1. Aufl. 1852, 2. Aufl. 1854. — Baldus, Concours de Photographie. 1852. — Belloc, Traité de la Photographie. 1854. — Belloc, Compendium de la Photographie. 1858. — Tillard, Nouveau procédé de Photographie. 1854. — Procédé Hardy, Nouvelle Méthode pour operer sur plaque. 1854. — Martin, Repertorium der Photographie. 1846. — Martin, Handbuch der Photographie. 1851, 1852, 1865. — Snelling, The history and practice of Photography. 1859. — Chevalier, Daguerréotypie et photographie sur papier. 1854, 1856, 1857. — Chevalier, L'Etudiant photographe. 1867. — Hockin, Practical treatise on the photographic processes on glass and paper. 1853. — La Blanchère, L'art du photographe. 1859. — Legros, Encyclopédie de la photographie sur papier etc. 1856. — Otte, Landscape photography. 1858, 1859. — Sutton, Handbook to photography on paper. 1855.

I. Die Calotypie auf gewöhnlichem Papier.

Die Negativ-Photographie auf Papier wurde von Talbot ungefähr gleichzeitig mit der Daguerreotypie erfunden. Ihrem Erfinder zu Ehren nennt man sie „Talbotypie“ oder nach Talbot's Vorschlag (wegen der schönen Resultate, nach dem Griechischen) „Calotypie“, obschon der letztere Name eigentlich ein ganz specielles Verfahren bezeichnet.

William Henry Fox Talbot's photographische Experimente datiren vom October 1833 und waren durch mangelhafte Versuche, mittels der Camera lucida zu zeichnen, veranlasst worden. Schon 1834 machte er Versuche in der Camera obscura auf mit Silbernitrat getränktem Papier Bilder zu erhalten [1]). Er trat aber erst mit diesen

---

1) Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1861. S. XII. — Mayer et Pierson's La Photographie. 1862. S. 57. Ferner s. den Bericht über Talbot's Arbeiten: Philos. Magaz. 1835. Bd. 7, S. 116 und Comptes rendus. 1841. Bd. 12, S. 226.

Versuchen an die Oeffentlichkeit, als Daguerre's Erfindung von sich reden machte.

Ursprünglich arbeitete Talbot mit gewöhnlichem Chlorsilberpapier (oder Bromsilberpapier), welches mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirt und in der Camera so lange exponirt worden war, bis das Bild sichtbar wurde; die Fixation geschah mit Kochsalz-Lösung und war sehr unvollständig [1]).

Practische Bedeutung erhielt das Verfahren erst durch die Entdeckung, dass das wenig oder nicht sichtbare Lichtbild durch Gallussäure kräftig gemacht werden kann.

Dieses Verfahren der Entwickelung des latenten Lichtbildes, bei welchem Jodsilber angewendet wurde, wurde von Talbot 1841 entdeckt [2]), beschrieben und am 8. Februar 1841 in England patentirt [3]).

Talbot kam auf dieses Verfahren bei seinen vielfältigen Proben einigermassen durch Zufall, indem er mehrere photographisch behandelte Blätter Papier, um sie auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen, nur kurze Zeit in der Camera liess und von denen er eines, auf welchem kaum eine Spur zu erblicken war, bei Seite legte. Als er es später wieder zur Hand nahm, sah er mit Erstaunen eine vollkommen ausgeführte negative Zeichnung darauf entstanden. Glücklicherweise erinnerte er sich vollkommen der Bereitungsart dieses Blattes und er konnte somit seine Entdeckung verfolgen. Er gab ihr wegen der überraschenden Schönheit der Resultate den Namen „Calotypie".

1) Hunt's Photography. 1851. S. 68. — Original-Abhandlung Talbot's: London and Edinburgh Philosophic. Magaz. März 1839. — Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 71, S. 474; Bd. 72, S. 224. — Compt. rend. Bd. 8, S. 341 und 409.

2) Philosophic Magazine. 1841. S. 88. Compt. rend. 1841. Bd. 12, S. 226 und 1055. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 81, S. 356 und 363. Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1861. S. 4. Das ursprüngliche Verfahren war folgendes: Man bestreicht Papier mit Silbernitrat-Lösung (1:28), trocknet am Feuer, taucht in Jodkalium-Lösung (1:14) durch 2 bis 3 Minuten, wäscht und trocknet; kurz vor dem Gebrauche wird es mit Silbergallonitrat (1 Th. Silbernitrat, 10 Th. Wasser, 2 T. Essigsäure unmittelbar vor dem Gebrauche mit gleichem Volumen von wässeriger gesättigter Gallussäure gemischt) mittels Baumwolle bestrichen, nach 1/2 Minute in Wasser getaucht, zwischen Löschpapier und endlich vorsichtig am Feuer getrocknet. Nach der Exposition in der Camera ist kein Bild sichtbar; es erscheint erst nach dem Bestreichen mit Silbergallonitrat fixirt wurde in Bromkalium-Lösung (1:48) und copirt mittels desselben Processes.

3) Dadurch, dass Talbot jedes einzelne Verfahren und jede kleine Verbesserung anfangs durch ein Patent für sich zu behalten suchte, wurden die besten Experimentatoren bewogen, ihre ferneren Versuche aufzugeben, was sehr zu beklagen ist. Erst später gab er seine Patente frei und hob dadurch diese Hemmnisse der weiteren Forschung auf.

Durch diese Erfindung brachte Talbot die Photographie auf Papier auf eine Stufe der Vollkommenheit, wodurch diese Kunst mit der Daguerreotypie zu rivalisiren im Stande war.

Er behandelte das Papier mit Silbernitrat und dann mit Jodkalium, wodurch die wenig empfindliche Form von Jodsilber entsteht. Kurz vor dem Gebrauche überstrich er es mit einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Silbernitrat und Gallussäure, wodurch es lichtempfindlicher wurde. Nachher wurde es mit Wasser abgespült, getrocknet, exponirt (bei einer Blende von $\frac{f}{30}$ durch 9 bis 10 Minuten) und dann mit Silbernitrat und Gallussäure (sogen. Silbergallonitrat oder gallus-salpetersaurem Silberoxyd) entwickelt.

Anfangs fixirte Talbot mit Bromkalium; in einem Nachtrags-Patent (englisches Patent vom 1. Juni 1843) gab er unter Anderem folgende Verbesserungen an: Fixiren in unterschwefligsaurer Natron-Lösung (1:10), Erwärmen des Papiers in der Camera durch eine untergelegte warme Eisenplatte (Steigerung der Empfindlichkeit), Tränken der fixirten Bilder mit Wachs, um sie durchsichtiger zu machen [1]).

Von den weiteren Verbesserungen welche die Calotypie erfuhr, sind zu erwähnen: Blanquart-Evrard exponirte das Jod-Bromsilberpapier mit Silbernitrat-Lösung (ohne Gallussäure) befeuchtet zwischen Glasplatten in der Camera und entwickelte dann sofort mit Gallussäure [2]); dadurch erzielte er grössere Empfindlichkeit.

Anstatt das Papier mit Jodsalzen allein zu tränken wurden auch Salzgemische angewendet und zwar meistens Jod-Bromsalz, oder nach Cundell: Jod-Chlorsalz [3]), nach Le Gray Jod-Cyan-Fluorkalium [4]); Parr setzte als Beschleuniger dem Jodbromsalz essigsaures Natron zu [5]).

Hunt zeigte, dass man auf reinem Brom-, Chlor- oder Jodsilberpapier Bilder mit Eisenvitriol hervorrufen könne (vergl. diesen Band, S. 57 und 58), und eine Art Negativ-Papier, welches unter Zuhilfenahme

---

1) Repert. of pat. invent. Januar 1844. S. 47. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 94.

2) Im Jahre 1847 in den Comptes rendus Bd. 24, S. 117 angezeigt. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 32 und 275; Bd. 106, S. 365 und Bd. 107, S. 193. Martin's Handbuch der Photographie. 1851. S. 187; gute von Martin erprobte Vorschrift s. Martin's Handb. d. Phot. 1865. S. 281.

3) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 367, aus Philos. Magaz. 1844. Martin's Handb. d. Photographie. 1851. S. 201.

4) Le Gray, Photographie. 1852. S. 24.

5) Journ Phot. Soc. London. 1856. S. 65. Kreutzer's Jahrber. Photogr. 1856. S 19. Später fand Parr, dass es am besten ist, die gesilberten Papiere mit essigsaurem Natron zu behandeln (also Entstehung von Silberacetat) a. a. O.

von Bernsteinsäure, Kochsalz und Gummi arabicum hergestellt und mit Eisenvitriol entwickelt war, nannte er Energiatyp- oder auch Ferrotyp-Papier[1]), ein mit Bromkalium und Fluornatrium erzeugtes Fluorotyp-Papier[2]). Ueberhaupt war Fluorkalium oder -natrium als Beschleuniger damals beliebt[3]). Wood jodirte 1844 das Papier mit Jodeisen-Syrup, bestrich mit Silbernitrat und exponirte feucht; das durch Doppelzersetzung entstandene salpetersaure Eisenoxydul brachte das Bild nach längerem Liegen von selbst zum Vorschein[4]); er nannte den Process „Catalysotype“.

Mayall stellte Bromsilberpapier durch Baden von Papier in Bromkalium-Ammoniumlactat-Lösung und Silbernitrat her; Entwickler: Gallussäure[5]).

Ein sicheres Resultat liefert Greenlaw's Modification des Calotyp-Processes[6]): Turner's Papier oder Saxe-Papier wird für eine Stunde in ein Bad von 1 Th. Jodkalium, 0,3 Th. Bromkalium, 20 Th. Wasser und Jodtinctur (bis zur dunkelgelben Farbe) getaucht, getrocknet und auf folgendem Silberbad schwimmen gelassen: 5 Th. Silbernitrat, 5 Th. Eisessig, 80 Th. Wasser. Nachdem die dunkle Farbe des Papiers hellgelb geworden, lässt man noch eine Minute schwimmen, wäscht in Wasser, presst zwischen Fliesspapier die Feuchtigkeit ab und trocknet. Entwickler: A. 2 Th. Gallussäure, 0,6 Th. Campherspiritus, 200 Th. Wasser[7]); B. 3 Th. Silbernitrat, $4^1/_2$ Th. Eisessig, 48 Th. Wasser. Auf 40 Vol. von A, kommt 1 Vol. B.; entwickelt wird entweder in einer Tasse durch Eintauchen ins Bad oder durch Aufstreichen des Entwicklers.



Fig 52.

1) Der ursprüngliche Energiatyp-Process (vom Jahre 1844) bestand in Folgendem: Bernsteinsäure und Gummischleim wurden auf Papier gestrichen, getrocknet, mit Silberlösung bestrichen, exponirt, mit Eisenvitriol entwickelt und mit Fixirnatron fixirt (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 46). Später setzte er zur Bernsteinsäure-Mischung noch Kochsalz (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 158; Bd. 95, S. 141). — Siehe auch Martin's Handb. d. Phot. 1851. S. 217; Hunt's Photography. 1851. S. 133.

2) Hunt's Photography. 1851. S. 135. Martin's Handbuch d. Phot. 1851. S. 217.

3) Z. B.: Blanquart-Evrard, Compt. rend. 1850; ferner Le Gray, Photographie. 1858. S. 348.

4) Technologist. 1845. S. 164. Martin's Handb. d. Photographie. 1851. S. 252.

5) Phot. Mitt. 1868. Bd. 6, S. 47.

6) Nach Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 162.

7) Campher conservirt die Gallussäure.

Im letztern Falle wird das Papier nach der Exposition mit Wasser befeuchtet und auf eine Glasplatte *C* (Fig. 52) gelegt. Die Platte lehnt unter einem Winkel von 60 Grad auf einem Holzständer *AA* und steht in einem Zinktroge. Man pinselt mit einem Dachshaar-Pinsel zuerst Gallussäure, dann Gallussilber-Lösung auf und streicht beständig frische Lösung nach. Mit 60 g Lösung reicht man für ein Bild von 40 × 50 cm aus. Andere Entwickler s. S. 140.

Fixirt wird nach gutem Waschen in Hyposulfit (1:16) durch mindestens eine halbe Stunde. Schliesslich wird gewachst.

Im Jahre 1850 gab Blanquart-Evrard an, dass die Bilder an Feinheit gewinnen, wenn man das Papier durch Albumin, Milchserum etc. leime [1]). Andere setzten der Jodirung Leim zu oder verwendeten Gemische von Gelatine und Stärke [2]), Reis- und Leinsamenschleim, Inulin [3]) etc.

Humbert de Molard machte das negative Eiweisspapier dadurch empfindlicher, dass er die Porosität durch Zucker, Honig, Quittenschleim etc. erhöhte [4]).

Anstatt dem Waschen der fixirten Negative empfahl Humbert de Molard 1855: Einreiben mit einer Lösung von venetianischem Terpentin und Capaiva-Balsam in Terpentin- und Lavendelöl [5]), wodurch rascher und vollständiger als mit Wachs das Transparentmachen erzielt werden kann.

---

1) Comptes rendus. 1850. No. 21 und 24. Dingler's Journ. Bd. 117, S. 223 und 226. Blanquart-Evrard's Traité de photographie sur papier 1851. Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 76. — Milchserum- oder Molken-Process: Zu filtrirtem Molken (Milchserum) wird Eiweiss gegeben, aufgekocht und 5 Procent Jodkalium in der Flüssigkeit gelöst. Damit wird Papier imprägnirt, getrocknet und gesilbert. Aehnlich war der Eiweiss-Process. — Beide Papiere konnten nass oder trocken verwendet werden.

2) Die Anwendung von gelatinirtem Calotyp-Papier hatte Le Gray schon 1849 bekannt gemacht (s. seine Erklärung in seinem Werke „Photographie". 1854. S. 189). Le Gray's Recept (aus dem genannten Werke) war: 365 Th. einer Hausenblasen-Lösung (1:40), 33 Th. KJ, 4 Th. KBr, 2 Th. $NaCl$; darin bleibt das Papier eine Viertelstunde. — Baldus empfahl 1852 gleichfalls gelatinirtes Papier: 10 Th. Gelatine, 500 Th. Wasser, 5 Th. Jodkalium, 25 Th. des folgenden Silberbades. Das damit überzogene Papier wird nach dem Trocknen nochmals in ein Jodkaliumbad (1:100) getaucht und getrocknet. Dann wird im Silberbade sensibilisirt (100 Th. Wasser, 6 Th. Silbernitrat, 12 Th. Eisessig). Gallus-Entwickler (Bull. Soc. d'encouragement. 1852). Als selbständige Broschüre: Baldus, Concours de photographie. 1852.) Brooke überzog Papier mit 12 Th. KBr, 8 Th. KJ, 4 Th. Hausenblase, 480 Th. Wasser, silberte mit Höllenstein-Lösung (1:10), wusch, trocknete und entwickelte mit Gallussäure (Martin's Handbuch der Phot. 1857. S. 93).

3) Le Gray, Photographie. 1854. S. 286.

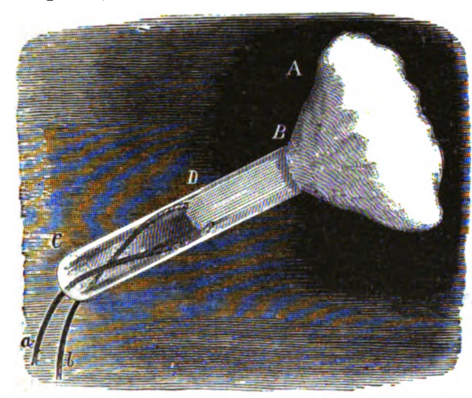
4) Comptes rendus. 1850. No. 7. Dingler's Journal. Bd. 118, S. 32.

5) Bull. Soc. franç. 1855. S. 157.

Bayle-Mouillard benutzte die (weniger unangenehm riechende) Lösung von venetianischem Terpentin in Alkohol oder in einer Mischung desselben mit Citronenöl oder besser einer Lösung von Ricinusöl in Alkohol [1]).

Bei allen diesen Methoden wurden die Flüssigkeiten häufig mittels Baumwoll-Bäuschchen aufgestrichen. Man bediente sich dabei entweder eines breiten Fischhaar-Pinsels oder gewöhnlicher Baumwoll-Bäuschchen oder eines Baumwoll-Pinsels, welcher in nachfolgender Weise hergestellt wird:

Man nimmt ein Bäuschchen gekrempelter Baumwolle und macht diese auf eine Länge von 15 cm möglichst gleichmässig, faltet die ganze Masse in der Mitte zusammen und legt den Bindfaden *a b* hindurch (Fig. 53), welcher durch eine Glasröhre von 1 cm innerem Durchmesser



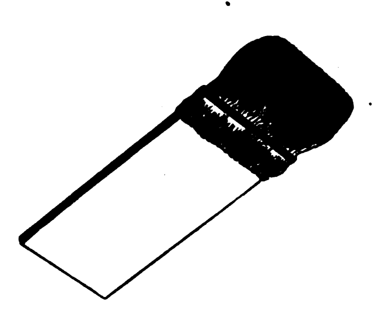


Fig. 53. Fig. 54.
Pinsel zum Empfindlichmachen des Papiers.

und 12 cm Länge geschoben wird, indem man die Baumwolle nachzieht. Das Baumwollen-Bäuschchen wird dann am hervorstehenden Ende abgeschnitten, wie die Figur zeigt, und der Faden herausgezogen. So erhält man einen sehr reinen und wenig kostspieligen Pinsel, den man erneuert, sobald er von der silberhaltigen Lösung geschwärzt ist.

Blanchard [2]) stellt einen Pinsel in nachfolgender Weise her: Ein Glasstreifen von 5 bis 8 cm Breite (Fig. 54) wird an einem Ende mit einem doppelten Stück flaumigen (wollichten) Calico („swan's down calico“) überspannt, welches mittels eines Kautschukringes festgehalten wird.

Soll das Papier z. B. empfindlich gemacht werden, legt man dasselbe platt auf einen mit mehreren Blättern Löschpapier bedeckten Tisch,

1) Bull. Soc. franç. 1855. S. 157.
2) Year-Book of Phot. for 1872. S. 109.

indem man die Enden mit vier Nadeln feststeckt. Auf die Mitte des Blattes, welches 44:45 cm gross sein mag, giesst man 15 ccm Silbernitrat-Lösung, breitet die Flüssigkeit zuerst der Länge, dann der Breite nach aus, ohne indes die Nadeln zu berühren, die man übrigens entfernen kann, sobald die Lösung ausgebreitet ist. Damit die Nadeln keinen nachtheiligen Einfluss auf das Silbernitrat üben, legt man sie vor dem Gebrauche in ein altes Fixirungsbad mit Cyankalium, wodurch sie versilbert werden.

Die sensibilisirten Blätter werden durch Aufhängen getrocknet.

II. Die Photographie auf Wachspapier.

Le Gray führte das trockene Verfahren auf Wachspapier ein. Das Papier wurde zuerst gewachst, dann jodirt, gesilbert, gewaschen und getrocknet. Empfindlich gemachtes Wachspapier hält sich sehr lange unverändert, da das Wachs die Zersetzung der Silbersalze verzögert. Die Bilder sind allerdings nicht so fein, wie die von Glasmatrizen; trotzdem lassen sich schöne Landschaftsbilder damit herstellen.

Noch anfangs der sechziger Jahre waren die Negativ-Verfahren auf Papier sehr zahlreich und allgemein gepflegt, aber seit der Vervollkommnung des trockenen Collodion- und Gelatine-Verfahrens haben sie viel an Interesse verloren, weshalb wir hier nur eine der Methoden mittheilen, welche von Nutzen für den reisenden Photographen sein kann [1]).

Auswahl des Papiers. Die Schönheit des Negativs hängt zum Theil von der Feinheit der Details, der Gleichmässigkeit der Tinten und der Sauberkeit des Bildes ab. Wenn nun aber das Papier selbst ein körniges Aussehen hat, von ungleicher Textur und unrein ist, so leuchtet es ein, dass auch bei der allergrössten Geschicklichkeit des Operateurs kein schönes Negativ erzielt werden kann.

Es ist ziemlich schwierig, genaue Angaben über die Mängel und Vorzüge der Papiere zu geben, weil der Operateur selbst mit dem Verfahren vertraut sein muss, um dieselben in den Papieren zu erkennen, die man ihm anbietet. Einige Andeutungen mögen deshalb genügen.

Das Negativpapier soll weder allzu stark, noch allzu dünn sein. Im erstern Falle dauert das Abziehen des Positivs übermässig lange, weil das Papier wenig durchsichtig ist, in dem zweiten Falle ist es fast immer voll von einer Unzahl kleiner Löcher, welche in dem Entwickelungsbade ein gekörntes Aussehen annehmen. Das Papier soll eine

1) Nach Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 151, welches im Wesentlichen mit Le Gray's Original-Vorschrift (Le Gray, Traité des procedés sur papier etc. 1854) übereinstimmt. S. auch Dingler's Journ. 1855. Bd. 136, S. 109.



sehr gleichmässige Textur zeigen, ähnlich einer fein mattirten Glasplatte, und frei von grauen Flecken sein, die auf dem Negativ wieder hervortreten [1]).

Das Waschen des Papiers. Man verschafft sich eine Schale aus Weissblech oder besser aus plattirtem Silber, deren Ränder kaum einen Centimeter Höhe haben. Diese wird in eine Zinkschale gestellt, die auf kegelförmigen Füssen ruht und mit kochendem Wasser gefüllt ist. Das Fussgestell besteht aus einem Metallrahmen, der durch vier Füsse gestützt wird, welche sich durch Schrauben verlängern und verkürzen lassen, wodurch es möglich wird, der Schale eine ganz horizontale Stellung zu geben. Sobald dies geschehen ist, stellt man eine oder zwei Spirituslampen unter die Schale, um sie warm zu halten. Dann nimmt man eine Scheibe weisses Wachs, zerschlägt sie in zwei Stücke und führt dieselben so über die innere Schale her, dass diese mit einer sehr dünnen Schicht geschmolzenen Wachses bedeckt wird. Man breitet dann auf dem Wachse ein Blatt Papier aus, welches sofort durch Einsaugen des Wachses sehr durchsichtig wird. Wenn man bemerkt, dass eine oder zwei Stellen des Papiers weiss bleiben, drückt man diese Stellen mit einem Kartenblatt, damit das Papier den Boden der Schale berühre. Sobald das Papier vollständig mit Wachs überzogen ist, welches bei einiger Uebung in 15 bis 20 Secunden vor sich geht, hebt man dasselbe ab und legt es auf den Tisch. Darauf wachst man ein neues Blatt, und fährt so weiter fort, bis eine genügende Anzahl fertig ist.

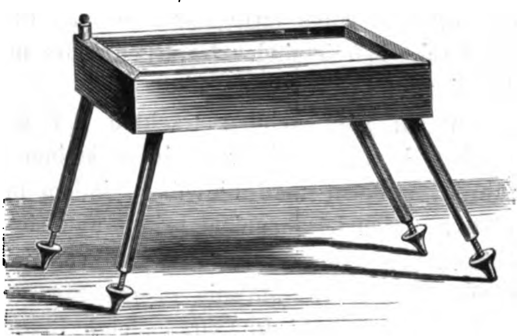


Fig. 55. Vorrichtung zum Wachsen des Papiers.

Die Blätter enthalten jedoch einen grossen Ueberschuss von Wachs, wovon man sie befreien muss. Man verschafft sich ein gutes Löschpapier, welches sehr dick und gleichförmig ist und stark satinirt wurde.

1) Morgan in London bereitet jetzt ein Negativpapier, welches frei von Korn ist (englisches Patent). Man nimmt feines Papier, welches durch eine Säure von Leimung befreit ist, bedeckt es dann mit einem Brei aus Asbest oder Talk mit Gelatine, Stärke oder Gummi und presst es durch Walzen bei starkem Druck. Dann wird es nochmals mit demselben Brei überzogen und wieder satinirt. Hierauf wird die zarte Fläche mit Wachs und Harz (oder Paraffin gelöst in Alkohol) polirt. Schliesslich wird die Schicht (z. B. Gelatine-Emulsion) aufgetragen (Phot. News. 1883. S. 40. Phot. Wochenbl. 1882. S. 110).

Ferner müssen zwei gute Bügeleisen zur Hand sein, welche man auf eigens dazu bereitetem Feuer heiss gemacht. Es ist aber von der höchsten Wichtigkeit, dass sie nicht allzu heiss werden. Le Gray empfiehlt folgende Probe. Man nimmt eins von den Eisen, dreht es um und spuckt darauf. Der Speichel muss am Eisen haften und sich rasch darauf verflüchtigen. Wenn er darauf umhertanzt, ist das Eisen schon zu heiss geworden.

Sobald das Eisen die richtige Temperatur zeigt, legt man eine Lage Löschpapier auf einen glatten Tisch und ein Blatt desselben Papiers darauf, welches man mit einem andern Blatte Wachspapier bedeckt und dann mit einem heissen Eisen darauf herumfährt. Auf diese Weise wird der Ueberschuss von Wachs absorbirt. Man ersetzt das Wachspapier durch ein anderes Blatt und fährt so lange damit fort, bis das Löschpapier kein Wachs mehr einsaugt. Dann wird es erneuert und die Operation so lange fortgesetzt, bis alle Blätter von ihrem Ueberschusse an Wachs befreit sind. Natürlich muss man das heisse Eisen nach Bedürfniss wechseln.

Wenn man beim Betrachten der gewachsten Blätter noch helle Flecken bemerkt, die von einem kleinen Ueberschuss an Wachs herrühren, entfernt man dieselben, indem man das Papier zwischen zwei Blätter reinen Löschpapiers bringt und sie abermals der Einwirkung des heissen Eisens aussetzt, wobei man von Zeit zu Zeit die Lage des Wachspapiers verändert, um die letzten Spuren dieser Flecken besser wegzuschaffen. Die hierzu verwendeten Blätter Löschpapier können später noch bei der ersten Operation verwendet werden.

Es muss auf zwei wichtige Punkte aufmerksam gemacht werden: Man muss mit dem Wachspapier zart umgehen, weil jede Falte einen Flecken abgibt, den nichts mehr wegschaffen kann; und zweitens müssen die Eisen so wenig heiss als möglich sein, weil durch ein allzu heisses Eisen das Wachs des Papieres sich verflüchtigt und das Papier ein gekörntes Aussehen erhält. Auch darf man das heisse Eisen beim Wegschaffen des Wachsüberschusses nicht auf einer bestimmten Stelle stehen lassen, weil dadurch das Papier an dieser Stelle ungleich gewachst würde.

Damit man die Wichtigkeit eines sorgfältigen Wachsens des Papieres einsehe, bemerken wir, dass ein und dasselbe Papier durch eine verschiedene Behandlung so abweichende Resultate liefert, dass man kaum glauben kann, es liege dabei ein und dasselbe Verfahren zu Grunde.

Jodiren des Papiers. Das Wachspapier lässt sich mehrere Jahre aufbewahren, weil es durch keinen äusseren Einfluss verändert wird. Um ein solches Papier empfindlich zu machen, muss man es mit einer

alkalischen Jodverbindung tränken, wozu sich am besten das Jodkalinm eignet. Wir theilen hier die alte Formel von Le Gray[1]) mit geringer Abänderung nach Monckhoven mit.

In 3 Liter filtrirtes Regenwasser, welches sich in einem Porzellangefässe oder irdenen Geschirre befindet, schüttet man 200 g Reis und bringt die Flüssigkeit auf einige Minuten ins Kochen. Damit sie nicht teigartig wird, darf der Reis kaum aufgeplatzt sein. Die ganze Masse wird zum Filtriren auf Leinwand gebracht und während sie noch warm ist, setzt man auf jedes Liter 45 g fein gepulverten Milchzucker hinzu. Der Milchzucker ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, aber er löst sich vollkommen in warmem Wasser, zumal wenn er fein gepulvert ist. Die erkaltete Lösung wird so lange filtrirt, bis sie vollkommen klar geworden ist, dann setzt man auf 1 Liter 15 g Jodkalium[2]) hinzu. Nun ist sie zum Gebrauche fertig.

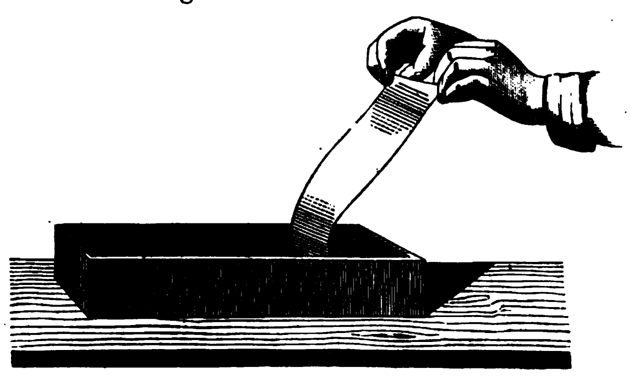


Fig. 56. Das Salzen des Papiers.

Weil das Wachspapier, seiner fettigen Natur wegen, schwierig unterzutauchen ist, muss das Jodbad etwas reichlich sein. Es hält sich übrigens Monate hindurch, wenn man dasselbe in vollständig gefüllten Flaschen mit Glasstöpseln aufbewahrt. Beim Gebrauch giesst man es in eine Schale aus Porzellan oder Weissblech, worin die Flüssigkeit etwa 3 bis 5 cm Höhe erreicht. Man bringt mehrere Blätter Wachspapier zugleich in dies Bad, wobei man das Entstehen von Blasen sorgfältig vermeiden muss, indem man das Blatt an den beiden oberen Ecken

1) Anstatt Stärke nahm Le Gray auch Molken. Hierin folgte ihm Fitt (Humphrey's Phot. Journ. 1856. S. 318. Kreutzer's Jahrber. d. Phot. 1856. S. 5) u. A. Das Molkenbad ging aber leicht in Gährung über. Blanchère benutzte Reis, Leinsamen und Gelatine (Compt. rend. Bd. 43, S. 808. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 12).

2) Andere, z. B. Crookes für sein meteorologisches Registrir-Papier bei Gaslicht nahm eine Mischung von Jodkalium und Bromkalium (4:3). Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 8. Auch Blanchère u. A. zogen Jodbrom dem reinen Jodsalz vor.

fasst, so dass es senkrecht herunter hängt und sein unterer Rand den Flüssigkeitsspiegel berührt, biegt es dann leicht um, (Fig. 56) und legt es langsam auf die Flüssigkeit nieder. Oder man fasst das Papier an zwei Enden, biegt es nach aussen (Fig. 57) und legt es allmählich auf das Bad. Dann drückt man das Blatt mit Hilfe besonders gebogener Glasröhren (Fig. 58 und 59) nach unten.

Gewöhnlich ist das Papier nach zwei Stunden vollständig jodirt. Da die Lösung mechanisch das Papier durchdringen muss, weil das Wachs ein fetter Körper ist, so entsteht dadurch nach dem Trocknen des Blattes ein körniges Aussehen, welches indes den Operateur nicht beunruhigen darf, indem dasselbe später wieder verschwindet.

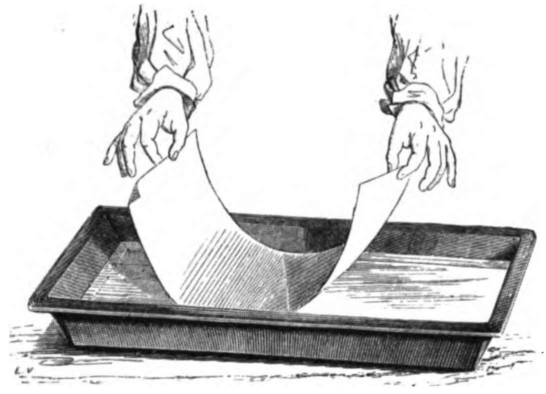


Fig. 57. Das Salzen des Papiers.

Das obere Blatt wird stets ungleich jodirt, weil es beständig aus der Flüssigkeit aufzutauchen sucht. Es darf deshalb ebensowenig wie das untere Verwendung finden. Nachdem man die Blätter aus dem Bade genommen hat, müssen sie mit Vorsicht aufgehängt werden, denn das Wachspapier bricht und zerreisst sehr leicht.

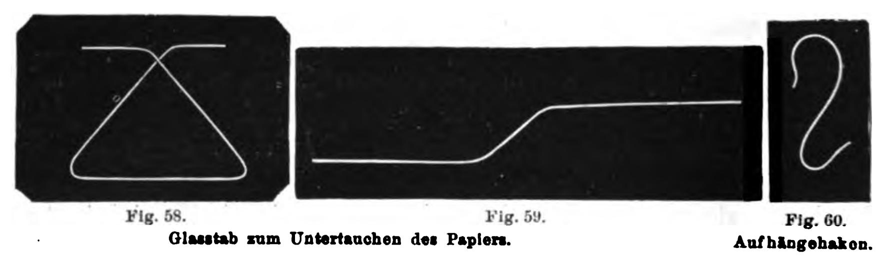


Fig. 58. Fig. 59. Glasstab zum Untertauchen des Papiers. Fig. 60. Aufhängehaken.

Einige Operateure bedienen sich zu diesem Zwecke gekrümmter Nadeln in Gestalt eines **S** (Fig. 60) und hängen das Papier an einer Ecke auf, aber dies Papier ist so zerbrechlich, dass die geringste Erschütterung des Fadens oder der Luft ausreicht, dasselbe abzureissen, wodurch es natürlich verdorben wird. Andererseits biegen sich die Seitenflächen zusammen und haften so fest aneinander, dass man sie nicht trennen kann, ohne das Papier zu zerreissen, und endlich wird dies Verfahren noch besonders erschwert, wenn die Blätter von grossem

Umfange sind. Man kann aber allen diesen Unbequemlichkeiten vorbeugen, wenn man sich der kleinen Holzklammern bedient (Fig. 61). Eine andere Anordnung zeigt Fig. 62.

Man bringt dieselben an zwei Ecken an, die auf derselben Seite liegen, um so zu verhüten, dass das Blatt sich aufrolle. Endlich drückt man an den unteren Theil des Blattes einen Streifen Löschpapier, welcher das Abtropfen befördert.

Das Jodiren des Papiers kann im Tageslichte vor sich gehen. Die jodirten Papiere halten sich ausgezeichnet gut, wenn man sie in eine wohlverschlossene Mappe legt. Sie bekommen zuweilen einen sehr starken violetten Ton, welcher vom Jod herrührt. Dies ist nämlich in

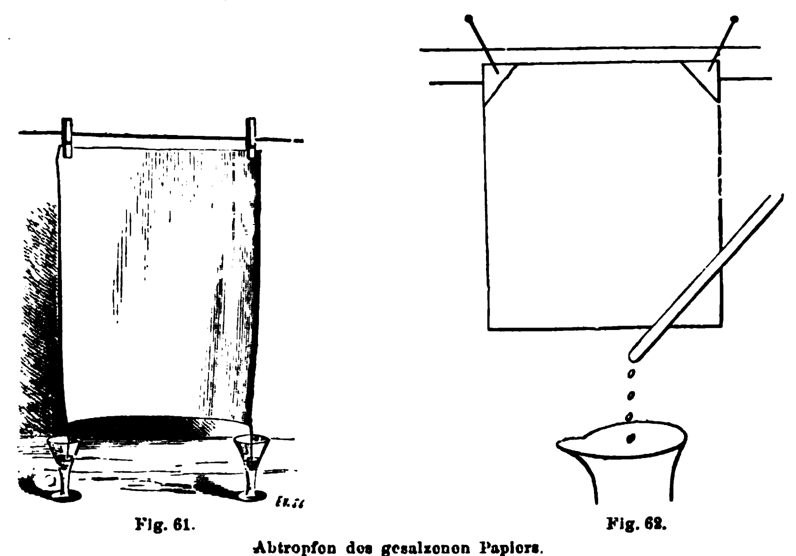


Fig. 61. Fig. 62.

Abtropfen des gesalzenen Papiers.

den Jodirungsflüssigkeiten häufig in Ueberfluss vorhanden und bildet dann mit der Stärke des Papiers die blaue „Jodstärke".

Diese violette Färbung übt aber durchaus keinen nachtheiligen Einfluss aus, weil das Silber eine grössere Verwandtschaft zum Jod hat, als die Stärke. Daraus folgt, dass das Papier beim Eintauchen in das Silberbad diese Färbung sofort verliert, weil die Jodstärke sich in Jodsilber verwandelt.

Noch wollen wir die Aufmerksamkeit des Operateurs auf einige Einzelheiten richten, deren genaue Beobachtung von wesentlicher Bedeutung ist.

1. So oft man Papier in eine Jodirungsflüssigkeit taucht, muss man sorgfältig nachsehen, ob sich auch unter dem Blatte Blasen gebildet haben, weil dadurch Flecken entstehen, indem die Lösung auf diese

Stellen nicht einwirkt. Man kann dies zwar, wie oben angegeben, leicht vermeiden; wenn sie sich aber zufällig bilden sollten, muss man die Blasen durch Drücken mit einem Gldsrohr zu vertreiben suchen.

2. Endlich soll man das Papier, auch wenn es nicht gewachst ist, stets nur an den Rändern anfassen. Wenn das Wachspapier jodirt ist, genügt die geringste Berührung mit den Fingern oder einem anderen feuchten Körper, um dasselbe fleckig zu machen.

Empfindlichmachen des jodirten Papiers. Das Wachspapier bleibt mehrere Tage hindurch lichtempfindlich. Nichtsdestoweniger thut man besser, das Papier am Morgen empfindlich zu machen, es dann im Laufe des Tages zu verwenden und am Abend zu entwickeln. Auf diese Weise kann man sicher sein, dass unter zehn Aufnahmen neun gelingen, zumal wenn man eine gewisse Uebung in der Ausführung der verschiedenen Manipulationen erlangt hat, welche mit diesem Verfahren zusammenhängen. Besonders im Sommer verliert das Jodsilber leicht seine Empfindlichkeit, was sich durch einen sehr deutlichen Schleier offenbart, welcher das Bild vollständig verhüllt. Im Winter kann man das empfindliche Papier drei oder vier Tage aufbewahren, aber der Operateur sollte vollständig von dem Grundsatze durchdrungen sein, dass die Aufnahme um so besser gelingt, je weniger Zeit zwischen dem Empfindlichmachen und der Entwickelung verstreicht.

Wenn man das Papier in Kästen mit Chlorcalcium, wie sie oben für das positive Papier beschrieben wurden, aufbewahrt, bleibt es mehrere Wochen empfindlich.

Das Silberbad besteht aus 100 Th. Wasser, 6 Th. Silbernitrat und 6 Th. Eisessig.

Wenn man sich dessen bedienen will, giesst man so viel davon in eine Porzellanschale, dass die Flüssigkeit ungefähr 3 cm hoch steht, denn alle Bäder für Wachspapier müssen reichlich genommen werden.

Um das jodirte Papier empfindlich zu machen, ergreift man es an zwei gegenüberstehenden Ecken und indem man die Mitte an die Flüssigkeit legt, lässt man die Ecken gleichmässig niedersinken (Fig. 57) und taucht das Blatt endlich mit Hilfe eines Glasstabes vollständig unter. Wenn das Papier eine violette Färbung zeigen sollte, wird dieselbe nach und nach verschwinden und vollständig ins Weisse übergehen.

Man lässt gewöhnlich das Papier mindestens fünf Minuten in dieser Lösung untertauchen, und wenn das Blatt an die Oberfläche kommt, taucht man es sofort mit einem Glasstabe abermals unter.

Es ist ziemlich bedenklich, zwei Blätter zu gleicher Zeit in demselben Silberbade empfindlich zu machen, weil das Bild des oberen Papieres sich nach der Entwickelung auf dem unteren Blatte zeigt.

Dies erklärt sich dadurch, dass die Berührung der Papiere das Silbernitrat verhinderte, auf die ganze Oberfläche gleichmässig einzuwirken.

Nach dem Herausnehmen aus dem Silberbade und gehörigen Abtropfen wird das sensibilisirte Blatt in eine grosse Glas- oder Porzellanschale gelegt, die voll Regenwasser ist. Damit der Ueberschuss von Silbernitrat vollständig fortgeschafft werde, muss es wenigstens zehn Minuten darin verweilen. Dieses Waschen muss mit Sorgfalt geschehen; ja es ist sogar gut, dasselbe zu wiederholen.

Das gewaschene Blatt wird in ein Heft Löschpapier gelegt, um den Ueberschuss an Wasser zu entfernen. Man darf sich dabei aber niemals des schon gebrauchten Löschpapiers bedienen. Das noch feuchte, aber nicht mehr nasse Blatt wird nun auf einen weissen Bristolcarton gelegt. Man glättet die Ränder und klebt sie mit einer Lösung von Gummi arabicum auf den Carton. Dadurch wird das Papier beim Trocknen ausgespannt und bietet eine sehr glatte Fläche. Jedes empfindlich gemachte Blatt, welches auf diese Weise aufgeklebt ist, wird in der Aufbewahrungsmappe durch ein Blatt Löschpapier von dem vorhergehenden getrennt.

Was den Carton anbetrifft, so bedient man sich eines Bristolcartons von der Dicke eines Millimeters, dessen Umfang der innern Grösse der Cassette gleichkommt. Wenn man in vorgeschriebener Weise arbeitet, kann man sich derselben Cassetten bedienen, die beim Collodium-Verfahren gebraucht werden, während das gewöhnliche Verfahren, wobei man das Papier zwischen zwei Glasplatten bringt, besondere Cassetten verlangt. Hier mögen noch einige Andeutungen über das Empfindlichmachen folgen, welche von Nutzen sein können.

Das jodirte Papier nimmt bei jedem Eintauchen eine gewisse Silbermenge aus dem Bade weg. Um diese zu ersetzen, bereitet man sich eine concentrirte Lösung von Silbernitrat (5 Th. Wasser, 1 Th. Silbernitrat), wovon man jedesmal, so oft man zwanzig Blätter von 25 zu 32 cm sensibilisirt hat, 20 ccm zum Silberbade setzt.

Wenn das Silberbad sich färbt, kann man nach Le Gray 1 Procent seines Gewichtes von gepulvertem Beinschwarz hinzufügen, welches auch ohne Nachtheil in der Flasche liegen kann, die das Silberbad enthält.

Exposition in der Camera obscura. Wenn man das Papier nach Vorschrift bereitet hat, bringt man den Carton, auf dem das Blatt ausgespannt ist, in die Cassette der Camera. Von diesem Augenblicke an muss man das empfindliche Papier sorgfältig vor Licht schützen, sonst ist das Bild unwiderruflich verloren. Man muss so viele Cassetten haben, als man Negative aufnehmen will.

Die Cassetten sind ähnlich wie die im ersten Theil dieses Werkes (Heft 4, S. 387) beschriebenen; das Papier kann auch mittels Klebwachs auf Carton geklebt werden.

Diese Mappe wird in die Cassette gebracht, welche so eingerichtet ist, dass man das empfindliche Papier von der Umhüllung befreien und gegen die Glasplatte der Cassette drücken kann. Man braucht also nur eine einzige Cassette und ebenso viele Mappen zur Aufbewahrung der Papiere, als man Aufnahmen machen will.

Ueber die Expositionsdauer bei Wachspapieren lässt sich kaum etwas Genaueres angeben, eine ungefähre Andeutung muss deshalb genügen. Ein von der Sonne beschienener Gegenstand, der mit einem fachen Objectiv von 30 cm Brennweite und einer Blende von 1 cm aufgenommen wird, fordert etwa fünf Minuten.

Entwickelung des Bildes. Wenn man von landschaftlichen Aufnahmen heimkehrt, begibt man sich sofort in das Dunkelzimmer, wo man die Cassetten öffnet und die Papierblätter mit einem Federmesser, welches zwischen Papier und Carton eingeschoben wird, von dem Carton loslöst. Soll das Bild nicht sofort entwickelt werden, so legt man dasselbe in ein Heft Löschpapier, um es zu gelegener Zeit hervorzurufen.

Die erste Bedingung für eine gute Entwickelung des Bildes liegt in der richtigen Temperatur des Arbeitszimmers. Sie muss so gross sein, dass die Schalen ziemlich warm werden und etwa 20 oder 30 Grad C. haben. Im Winter sollte man also das Dunkelzimmer einige Stunden vorher heizen; es versteht sich von selbst, dass dies im Sommer überflüssig ist.

Wie bekannt, wird das Bild durch Gallussäure hervorgerufen. Leider hält sich diese Lösung aber nicht lange. Crookes suchte diesem Uebelstande abzuhelfen. Seine Methode liefert auch sehr gleichmässige Resultate. Um sie auszuführen, wägt man einerseits 200 g Gallussäure ab und misst andererseits 1 Liter absoluten Alkohol mit einer graduirten Mensur ab. Der Alkohol wird in ein verzinntes Kupfergefäss oder besser in einen Glasballon gegossen, welcher auf dem Sandbade erwärmt wird. Sobald der Alkohol warm ist, ohne jedoch zu kochen, wirft man die Gallussäure hinein. Dann filtrirt man in eine Flasche, worin sich 10 g Eisessig befinden. Sehr zweckmässig ist es, den Kork der Flasche, in welcher die Gallussäure-Lösung aufbewahrt ist, so zu durchbohren, dass man ein Saugröhrchen hindurchstecken kann (Fig. 63), in letzterem ist das Volumen von 4 ccm markirt, so dass man durch Ansaugen die nöthige Menge Flüssigkeit haben kann. Die concentrirte Lösung von Gallussäure lässt sich mehrere Monate hindurch aufbewahren.

Um das Bild zu entwickeln, giesst man in eine grosse Flasche 1 Liter gut filtrirtes Regenwasser, 4 ccm alkoholische Lösung von Gallussäure und 1 ccm der oben beschriebenen Silberlösung. Man schüttelt die Mischung und giesst sie in eine gut gereinigte Porzellanschale. Beiläufig gesagt, genügt 1 Liter Lösung, um ein Bild von 25:32 cm zu entwickeln.

Das eingetauchte Papier wird mit einer Glasröhre (Fig. 63) in der Flüssigkeit festgehalten. Nach Verlauf einer halben Stunde ist gewöhnlich das Bild entwickelt.

Beim Herausnehmen aus der Camera obscura ist der Himmel auf dem Papiere nur leicht angedeutet, sobald dasselbe aber einige Minuten in der Gallussäure-Lösung verweilt hat und bei durchgehendem Lichte betrachtet wird, sieht man, dass der Himmel stark hervortritt und die höchsten Lichter des Gegenstandes sich schon zeigen. Wenn man so den Verlauf der Operation verfolgt, kommt ein Augenblick, wo die Lichter wie die Schaften vollständig heraus sind. Dann muss man das Papier sofort in Wasser tauchen, um die weitere Einwirkung der Gallussäure zu hemmen.



Fig. 63. Flasche mit Saugrohr.

Während das Bild noch in der Gallussäure-Lösung liegt, sieht man dasselbe sich mit einem schmutzigen Niederschlag überziehen und endlich ganz schmutzig werden. Da dieser Fehler nur scheinbar ist, hat man keine weitere Rücksicht darauf zu nehmen.

Wenn die Exposition zu kurz war, entwickelt sich das Bild in dem Bade von Gallussäure nur dann, wenn man eine starke Dosis essigsaures Silbernitrat hinzufügt. Doch bleiben die Schatten ohne Kraft und das Negativ ist hart, d. h. das Positiv einer solchen Aufnahme zeigt allzu starke Contraste von Licht und Schatten. Wenn die Exposition viel zu kurz war, erscheint bloss ein matter Himmel, und der Zusatz von Silberlösung verstärkt kaum die stark beleuchteten Theile der Aufnahme.

Wenn die Exposition zu lang war, bleibt der Himmel durchsichtig und dem ganzen Negativ, welches einen rothen Ton zeigt, fehlt es an Kraft. Andererseits wird es durch Zusatz von essigsaurem Silbernitrat kaum verstärkt. Auf alle Fälle ist es also besser, zu kurz zu exponiren, als allzu lange.

Wenn aber die Exposition in der Camera obscura genügend war, ohne zu lang zu sein, entwickelt sich das Bild in weniger als einer Viertelstunde und erhält durch einen geringen Zusatz von Silbernitrat zur Gallussäure-Lösung eine aussordentliche Kraft. Der Himmel und die stark beleuchteten Theile des Gegenstandes erscheinen dann in einem

so dunkeln Schwarz, dass die Sonnenstrahlen diese Theile des Bildes nicht zu durchdringen vermögen. Auch die Details der Schattenpartien sind vollständig erschienen.

Ausser Eisenvitriol wurde auch Pyrogallol[1]) bei diesem Verfahren als Entwickler gebraucht, jedoch zog man den schwächeren Gallus-Entwickler in diesem Verfahren vor[2]). Die Wirkung der Gallussäure konnte durch Zusatz von essigsauren Salzen[3]) etc. erhöht, durch salpetersaure verzögert werden (vergl. dieses Heft S. 57).

Fixiren des Bildes. Nachdem man das hervorgerufene Bild gewaschen hat, lässt man dasselbe eine halbe Stunde in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron liegen und wäscht es nach dem Herausnehmen, indem man dasselbe zwei bis drei Stunden in einem Zuber voll Wasser schwimmen lässt. Endlich wird das Bild in einem Heft Löschpapier getrocknet.

Das trockene Negativ hat ein ganz punktirtes Aussehen, welches noch viel stärker ist als dasjenige, welches sich bei dem Herausnehmen aus dem Jodirungsbade zeigte. Zur Wegschaffung desselben legt man das Papier zwischen zwei Blätter Löschpapier und fährt mit einem heissen Bügeleisen darüber her. Je weniger heiss dies Eisen ist, desto besser wird das Bild. Man kann das Eisen am besten erwärmen, indem man es auf eine oder zwei Minuten in kochendes Wasser taucht, wieder abwischt und dann auf das Negativ bringt, welches mit einem sehr dünnen Blatte Papier bedeckt ist. Das punktirte Aussehen, welches von dem mechanischen Durchdringen des Papiers vom Jodirungsbade herrührt, verschwindet dann, weil das geschmolzene Wachs sich gleichmässig in der Textur des Papiers verbreitet.

Es ereignet sich häufig, dass auf dem fertigen Bilde der Himmel allzu schwach hervortritt. Man kann dann mit etwas Tusche nachhelfen; sobald man aber mit dem Papier-Verfahren ein wenig vertraut geworden ist, wird man solcher Auskunftsmittel nicht mehr bedürfen.

Vorstärkung der negativen Papierbilder. Dieselben können (selbst nach dem Wachsen) verstärkt werden, indem man sie in eine Goldlösung taucht[4]).

---

1) Z. B. nahm Hardy eine Lösung von Pyrogallol, Wasser und Camphersäure (Procédé Hardy, Nouvelle Methode etc. 1854. S. 31).

2) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. S. 252.

3) Z. B. Laborde's Recept: 2 Th. essigsaurer Kalk werden in 100 Th. gesättigter wässeriger Gallussäure gelöst.

4) Tillard (Nouveau procédé de phot. sur papier etc. 1854. S. 63) nimmt 1 Th. Sel d'or, 1200 Th. Wasser und 5 Th. Königswasser.

III. Modificationen des Wachspapier-Processes.

St. Geoffray empfahl 1854 das Papier mit einer Lösung von Wachs in Alkohol (sogen. „Ceroleïn" [1]), welcher Jodsalze zugesetzt waren, zu imprägniren, wodurch die Vertheilung gleichmässiger als mit geschmolzenem Wachs geschehen sollte.

Civiale benutzte 1861 dieses Verfahren. Später änderte er es und ersetzte das Wachs zum Transparentmachen von Negativpapier zum Theil durch Paraffin und legte derartige Bilder zuerst am 15. März 1861 der französischen photographischen Gesellschaft vor [2]). Da er mit diesem Verfahren viele Jahre (1859 bis 1868) arbeitete und ein grosses photographisches Werk über die Alpen [3]) damit illustrirte, so soll sein Verfahren in der untenstehenden Note kurz mitgetheilt werden [4]).

An Stelle des Wachses etc. wurden auch Harze benützt. Talbot und Malone hatten schon am 19. Dec. 1849 ein Patent auf die Verwendung von gefirnisstem, mit jodkaliumhaltigem Eiweiss überzogenen Papier genommen. Besonders Le Gray [5]) und Newton [6]) machten hierüber Angaben [7]).

1) Cosmos. Bd. 6, S. 176. Horn's Phot. Journ. Bd. 3, S. 62. Zur Darstellung von Ceroleïn löst man 1 Th. weisses Wachs in 100 Th. Alkohol auf. Die Jodirung ist variabel. Z. B. nach Sutton 30 Vol. Ceroleïn und 1 Vol. gesättigter alkoholischer Jodkalium-Lösung. (Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 72.) — Durch das Trocknen mit Ceroleïn wird das Papier nicht völlig durchsichtig; deshalb muss nach Beendigung aller Operationen wieder gewachst werden.

2) Bull. Soc. franç. Bd. 7, S. 85. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 18.

3) Phot. Corresp. 1882. S. 128. Das Werk enthält 600 Eiezel-Ansichten und 31 Panoramen.

4) Die erste ausführlichere Mittheilung über sein Verfahren machte Civiale im Jahre 1861 (Phot. News. Bd. 4, S. 62. Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 81). Die spätere Modification beschrieb er in A. Chevalier's Werk: L'edutiant photographe. 1867. S. 140. — Hier folgt der Auszug: Paraffin allein macht (wegen der Neigung zu krystallisiren) oft Störungen. Deshalb wird „Papier saxe" mit einem Gemisch von 1 Th. ungebleichtem Wachs und 4 Th. Paraffin getränkt: Als Jodbad dient: 34 g *JK*, 3 g *BrK*, 0,2 g Jod, gelöst in 300 g Wasser und 700 g Alkohol; hierauf werden 2 bis 3 Tropfen Brom und einige Gramm Paraffin-Wachs zugesetzt, um die Lösung damit zu sättigen. Das Papier wird 2 bis 3 Stunden eingetaucht. Silberbad: 1000 Th. Wasser, 67 Th. Silbernitrat, 35 Th. Eisessig, 1 Th. Bariumnitrat, 15 Th. gewaschener Caolin. Es ist gut in zwei Silberbädern zu silbern, wovon das zweite immer frisch ist. Hierauf wird gewaschen, getrocknet und wie bei Blanquart's Verfahren entwickelt.

5) Le Gray, La Photographie. 1852. S. 134. Er benutzte eine Lösung von Jod-, Cyan-, Fluorkalium, Campher, Schellack in Alkohol.

6) Repertory of Patent Inventions. Aug. 1850. S. 97. Dingler's Journ. Bd. 117. S. 458.

7) Aelteres Verfahren Newton's: Papier wird getaucht in eine Lösung von 300 Th. Alkohol, 0,8 Th. Jodkalium, 1 Th. Jodammonium, 2 Th. Jodcadmium, 48 Th.

Tillard imprägnirte Papier mit einer Lösung von Wachs in Terpentinöl, welcher er Jod und Campher zusetzte; nach dem Trocknen wurde gesilbert[1]).

IV. Process für alkalische Pyro- oder Eisenoxalat-Entwickler.

Greenlaw's Process (S. 129) kann für den alkalischen oder Oxalat-Entwickler modificirt werden. — Man ändert nach Abney[2]) das Verhältniss vom Brom- zum Jodsalz und nimmt 3 Th. Jodkalium, 10 Th. Bromkalium und 200 Th. Wasser (nebst etwas Jodtinctur). Gesilbert wird auf demselben Bade. Das Papier wird hierauf entweder bloss mit Wasser gewaschen und getrocknet oder nach dem Waschen noch in eine Kochsalzlösung (1:50) zehn Minuten lang getaucht und nochmals gewaschen. Exposition 3mal so lange als für eine nasse Collodionplatte. Entwickelt wird mit dem gewöhnlichen Eisenoxalat- oder Pyro-Entwickler mit Bromkalium-Zusatz wie für Gelatine-Emulsions-Platten. Man kann den Entwickler auch mittels des Pinsels aufstreichen (Fig. 52).

V. Anwendung des Calotyp-Processes zu Vergrösserungen.

Die erste Anwendung des Calotyp-Processes zur Herstellung von Vergrösserungen machte Talbot[3]) im Jahre 1843. Er erwähnte in seiner Patent-Beschreibung, dass man nach einem kleinen Calotyp-Positiv mittels Linsen ein vergrössertes Papier-Negativ erhalten könne, welches in der gewöhnlichen Weise copirt wird.

Dies war der Anfang zu der Vergrösserungs-Photographie, welche in einem späteren Capitel eingehend behandelt werden wird.

Benzoë-Harz. Das getrocknete Papier wird durch zehn Minuten gesilbert (1 Th. Silbernitrat, 12 Th. Wasser, 2 Th. Essigsäure), gewaschen etc. (Phot. Archiv. 1864. S. 237.) — Neues Verfahren: Man zieht Papier durch eine Lösung von 1 Th. Guajac-Harz in 15 Th. Alkohol. Das getrocknete Papier (welches im Finstern aufbewahrt wird!) badet man in: 10 Th. Jodcadmium, 4 Th. Bromcadmium, 480 Th. Wasser; Trocknen; Silbern: 1 Th. Silbernitrat, 12 Th. Wasser, etwas Salpetersäure; Waschen in Wasser, dann in verdünnter Kochsalz-Lösung (1:240), wieder in Wasser; schliesslich (als Präservativ) Baden in Tannin-Lösung (1:48) durch drei Minuten Entwickelung: $1^1/_2$ Th. Pyrogallol, 3 Th. Gallussäure, 480 Th. Wasser nebst Essigsäure und Silberlösung. Nach dem Fixiren werden die trockenen Blätter mit gleichen Theilen Mohnöl und Mastixfirniss transparent gemacht (Phot. Archiv. 1867. S. 219).

1) Tillard, Nouveau procédé de photographie. 1854. S. 30 und 36. — Er nahm 600 Th. Wachs-Terpentinöl-Lösung (1:40), setzte 3 Th. Jod und 2 Th. Campher zu und tauchte das Papier durch einige Minuten ein. Nach dem Trocknen folgte das gewöhnliche Silberbad. Es konnte nass oder trocken exponirt werden.

2) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 170.

3) Englisches Patent vom 1. Juni 1843. Abridgements of Specification of Patents relating to Phot. 1861. S. 9.

VI. Papier-Negative für Vergrösserungen und Reproduction von Matrizen ohne Entwickelung.

Der ursprüngliche Plan Talbot's, Chlorsilberpapier so lange zu exponiren, bis ein kräftiges Bild entstanden ist (ohne Entwickelung) und von diesen Papier-Negativen Positive in analoger Weise zu copiren, fand später noch practische Anwendung in der Vergrösserungs-Photographie.

Man stellt nämlich von einem kleinen Negativ in der Camera ein vergrössertes Diapositiv auf Glas dar [z. B. mittels des nassen Collodion-Verfahrens[1])] und copirt nach diesem Diapositiv auf gewöhnlichem Albuminpapier ein Negativ im Copirrahmen. Damit das Bild kräftig wird, ist es gut, das Albuminpapier ganz ins Silberbad unterzutauchen, statt es schwimmen zu lassen. Es wird kräftig copirt und ohne zu vergolden fixirt. Nach diesen Papier-Negativen wird das Positiv copirt[2]).

Brooks benutzte denselben Process, wenn von einem Negativ eine sehr grosse Anzahl Copien in derselben Grösse erforderlich ist. Er stellt ein Pigment-Diapositiv und danach durch blosses Copiren auf Albuminpapier ein Papier-Negativ her[3]).

VII. Negativ-Papier mit Collodion überzogen.

Die Zerbrechlichkeit der Glasplatten bewog manche reisende Photographen, zum Papiere zurückzugreifen. Der Negativ-Process wurde aber den Verbesserungen im negativen Collodion-Verfahren angepasst.

Crawford klebte gewöhnliches Papier über eine Platte[4]). Geoffray legte das zuvor mit Guttapercha-Lösung (in Benzin) imprägnirte Papier auf eine mit Glycerin bestrichene Glasplatte; beide überzogen das Papier dann mit Collodion, silberten etc., wie eine nasse Collodionplatte und lösten es hierauf ab. Schliesslich wurde das Bild gewachst[5]).

1) Brooks entwickelt die Diapositive auf gewöhnlichem nassen Negativ-Collodion. Statt des Eisenvitriol-Entwicklers zieht er zu diesem Zwecke vor: 6 Th. Pyro, 2 Th. Citronensäure, 6 Th. Eisessig, 960 Th. Wasser und etwas Alkohol (Phot. News. 1875. S. 307).

2) Dieser Process ist im Year-Book of Phot. for 1872 S. 110 beschrieben. 1875 empfahl ihn nochmals Blanchard warm (Phot. News. 1875. S. 186). Brooks bemerkt hierzu, dass die Papier-Negative für ein oder zwei Copien nicht gewachst zu werden brauchen. Wohl aber für eine grössere Anzahl letzterer. Er wachst dann mit einer Mischung von 3 Th. Japan-Wachs und 1 Th. Paraffin (Phot. News. 1875. S. 307).

3) Phot. News. 1876. S. 549.

4) Journ. phot. Soc. London 1854. Nov. Cosmos. Bd. 5, S. 603. Dingler's Journ. Bd. 132, S. 317.

5) Lumière. 1856. S. 53. Horn's Phot. Journ. Bd. 6, S. 44 und 54. Kreutzer's Jahrber. d. Phot. 1856. S. 20.

Henry Corbin legte der französischen Gesellschaft der Photographie in der Sitzung am 15. April 1858 Negative auf collodionirtem Papier vor, welche wohl noch zu wünschen übrig liessen, aber dennoch recht hübsch waren [1]).

Marion [2]) u. A. überzogen gewachstes Papier mit trockenem Collodion und Sandtner liess ein eigenthümliches Verfahren hierzu patentiren [3]).

Laoureux überträgt die Collodionschicht vom Papier auf Gelatine, um das Korn des Papiers gänzlich zu vermeiden. Er nimmt gewachstes Papier, reibt es mit Talk ein, trägt Collodion auf, und präparirt nach den bekannten Methoden für Bad-Trockenplatten. Die wie gewöhnlich fertig gemachten und fixirten Negative werden noch feucht auf eine schwach erwärmte horizontale Glasplatte gelegt und eine Gelatine-Lösung (20 Th. Gelatine, 100 Th. Wasser, 2 bis 4 Th. Glycerin) aufgegossen. Nach dem Erstarren und Trocknen lässt sich die Collodionschicht leicht sammt der Gelatineschicht vom Papier abheben [4]).

VIII. Papier mit Gelatine-Emulsion überzogen.

In den letzten Jahren hat Bromsilbergelatine-Papier, welches mit Hervorrufung in ähnlicher Weise, wie Trockenplatten, entwickelt wird, eine hohe Bedeutung für die practische Photographie erlangt und zwar insbesondere für Vergrösserungen und zum raschen Copiren. Solches Papier wird in grossen Mengen fabriksmässig erzeugt (s. Photographie mit Bromsilbergelatine, Bd. III dieses Werkes).

Negativ-Papier mit Gelatine-Emulsion wird gegenwärtig nicht mehr verwendet, weil es durch structurlose „Films" aus Collodion oder Celluloïd ersetzt wurde.

---

1) Cosmos. 1858 I, S. 460.

2) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. S. 93. — Marion nahm 100 Th. Aether. 100 Th. Ceroleïn (s. S. 143), 1 Th. Pyroxylin, 2,0 Th. *JK*, 0,05 Th. *BrK*, nebst Jodcyan,

3) Deutsches Reichs-Patent No. 5977 vom 3. Januar 1879. „Die als Unterlage des Papiernegativs dienenden Glasplatten werden mit einem Ueberzug von weissem Wachs etc. überzogen und mit einem über die Ränder etwas hervorragenden feuchten Papier überspannt. Die Ränder des Papieres werden mit Stärke festgeklebt. Nachdem das Papier trocken geworden, bringt man die Platte in einen 60 bis 65 Grad C. warmen Ofen, in dem das Wachs schmilzt und das Papier gleichmässig durchzieht. Das überflüssige Wachs verreibt man mit einem Lappen und entfernt die Luftblasen. Die Ränder werden mit Schellackfirniss überzogen. Auf diese Weise entsteht ein wasser- und luftdichter Collodion-Träger . . ."

4) Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. 1878. Bd. 4, S. 109. Phot. News. 1878. S. 317.



ZEHNTES CAPITEL.

DIE NIEPÇOTYPIE ODER PHOTOGRAPHIE AUF EIWEISS ETC.

Literatur:

Martin's Handbuch der Photographie. 1851; 1852; 1854; 1857. — Barreswil et Davanne, Chimie photographique. 2. Aufl. 1858; 3. Aufl. 1861. — Barreswil und Davanne, Handbuch der practischen Photographie-Chemie. 1863. — Le Gray, Traité pratique de photographie sur verre etc. 1850; 2. Aufl. 1854. — Belloc, Les quatres branches de photographie. 1855. — Belloc, Compendium des quatre branches de la photographie. 1858. — Burgeos, Photograph manual. 1864. — Chevalier, Photographie sur papier sec., glaces, albuminés etc. 1857. — Couppier, Traité pratique de photographie sur verre. 1852. — Duboscq, Règles pratiques de la photographie sur plaque, albumine etc. 1853. — Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Hockin, Practical treatise on the photographic processes of glass etc. 1855. — Hunt, Photography. 1854; 1857. — Krüger, Vademecum des Photographen. 1856. — La Blanchère, L'art du photographe. 1859. — Latreille, Manuel de photographie. 1856. — Legros, Encyclopédie de la photographie. 1856. — Monckhoven, Vollständiges Handbuch der Photographie. 1864. — Niepce de Saint Victor, Recherches photographiques. 1855. — Robiquet, Manuel de photographie sur collodion et albumine. 1859. — Valicourt, Manuel de photographie. 1851; 1862.

Die Kunst, Bilder auf Glas zu erzeugen, war von Niepce de St. Victor im Jahre 1847 bekannt gemacht worden[1]. Ihm zu Ehren wurde diese Methode „Niepçotypie" genannt, obschon die Bezeichnung „Glasbilder" sich bald mehr einbürgerte; Halleur[2] schlug die Benennung „Vitrotypie" vor, welche sich aber nicht Eingang verschaffte.

Dadurch, dass das Papier durch das völlig transparente Glas ersetzt wurde, erhielt man weitaus schönere Negativ-Matrizen.

1) Compt. rend. Oct. 1847. Bd. 25, S. 586 und Bd. 26, S. 637. Dingler's Journ. Bd. 107, S. 58 und Bd. 109, S. 48. Jahrber. f. Chemie. 1848. S. 232.

2) Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853.

Hier soll nur die Photographie auf Eiweiss und Gelatine beschrieben werden. Die Collodion-Photographie sowie die Gelatine-Emulsionen erfordern eine specielle eingehende Behandlung.

I. Allgemeines über die Photographie auf Stärke, Eiweiss, Leim etc.

Anfangs versuchte Niepce Stärkekleister[1]), erkannte aber dann, dass Eiweiss[2]) vorzuziehen sei; auch Gelatine hatte er versucht[1]). Durch Zusatz von Honig, Syrup oder Molke zum Albumin erzielte er später grössere Empfindlichkeit[3]). De Brébisson setzte dem Eiweiss Dextrin[4]), Groll Gummi arabicum[5]) zu.

Auch Zucker, Melasse, Milchzucker, Quittenkernschleim, Leinsamen, Eibisch etc. zum Albumin gesetzt machen es poröser[6]); Martens fügte Milchzucker zu[7]). Sutton nahm ein Gemisch von Eiweiss, Hausenblase, Zucker und Dextrin[8]).

Mogford[9]) löste Weizenkleber in Alkohol und jodirte wie Collodion (Zusatz von etwas Essigsäure). Auch Caseïn in Ammoniak gelöst ist empfohlen worden[10]).

1849 beschrieb Blanquart-Evrard dasselbe Verfahren wie Niepce mit geringen Modificationen[11]) und machte aufmerksam, dass die Albu-

---

1) Niepce nahm 5 g Stärke, 100 g Wasser, 0,35 g *JK* gelöst in 5 g Wasser; das Ganze wurde gekocht und Glasplatten überzogen. Nach dem Trocknen wurde in essig-salpetersaurer Silberlösung gesilbert und wie beim Talbotyp-Verfahren vorgegangen. — Das Stärke-Verfahren wurde 1830 von A. Martin ausführlich beschrieben (Dingler's Journ. Bd. 117, S. 238 und 318; auch Martin's Handb. d. Phot. 1852. S. 159).

2) Geschlagenes Hühnereiweiss mit Jodkalium. Im Silberbad coagulirt die Schicht und haftet fest.

3) Compt. rend. Bd. 31, S. 345. Auch Martin's Handb. d. Phot. 1852. S. 175.

4) Valicourt, Nouveau Manuel complet de photogr. 1851. S. 309.

5) Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 207; aus Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wissensch.

6) Molard, Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 230.

7) Compt. rend. 1855. Bd. 41, S. 903. Cosmos. Bd. 7, S. 625. Dingler's Journ. Bd. 139, S. 121.

8) Journ. Phot. Soc. Bd. 2, S. 137. Lumière. 1855. S. 54. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1855. S. 24.

9) Journ. Phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 64. Auch Cosmos. Horn's Phot. Journ. Bd. 3, S. 17.

10) Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853. S. 95.

11) Compt. rend. Bd. 29, S. 215. Annal. Chem. und Pharmac. Bd. 72, S. 179. Dingler's Journ. Bd. 114, S. 123. — Andere Modificationen s. Blanquart-Evrard's „Traité de photogr. 1851".

minplatten sowohl trocken als nass verwendet werden können. Le Moyne ersetzte die Gallussäure, womit Niepce seine Eiweissplatten entwickelt hatte, durch Eisenvitriol[1]. Le Gray[2]) benutzte entweder Eisenvitriol oder Pyrogallol und bemerkte, dass der Albuminprocess anfangs der fünfziger Jahre schon eine grosse Anwendung für positive Glasstereoskopen fand (vergl. S. 161).

Als Beschleuniger kann zum Gallussäure-Entwickler essigsaurer Kalk zugesetzt werden[3]) [Analogie mit der Talbotypie].

Saurer Pyro-Entwickler wirkt schneller als Gallus-Entwickler[4]) [darüber vergl. S. 56]; auch der alkalische Pyro-Entwickler kann Anwendung finden.

Talbot[5]) modificirte 1851 das Eiweiss-Verfahren. Er machte es so empfindlich, dass er ein Bild einer rotirenden durch den elektrischen Funken momentan beleuchteten Scheibe aufnehmen konnte. Sein Verfahren bestand darin, dass er eine Platte zuvor mit einer Albuminschicht überzog, in ein schwaches Silberbad tauchte, eine zweite Albuminschicht auftrug und diese mit Eisenjodür sensibilisirte und hierauf in ein stärkeres Silberbad tauchte. Die so erhaltenen Bilder waren in der Durchsicht negativ, in der Daraufsicht positiv. Deshalb nannte er den Process „Amphityp-Bilder".

Die Herstellung von Negativen auf Gelatine hatte Niepce nicht weiter versucht, weil sich die Schicht im essig-salpetersauren Silberbade ablöste. Poitevin beschrieb am 27. Mai 1850 eine Methode mittels Leim Glasbilder herzustellen[6]), welche er später

---

1) Compt. rend. Bd. 37, S. 305.

2) Le Gray, Photographie. 1854. S. 117. — Er nahm 100 Th. Eiweiss und 2 Th. *JK*; Silberbad: 30 Th. Wasser, 3 Th. Silbernitrat, 5 Th. Essigsäure: Entwickler: 200 Th. Wasser, 1 Th. Pyrogallol, 20 Th. Essigsäure.

3) Rocot, Liverpool Phot. Journ. 1857. S. 128. Humphrey's Journ. 1857. S. 155. Kreutzer's Jahrber. Photogr. 1857. S. 87. — Er nahm: 400 Th. Wasser, 7 Th. Gallussäure, 3 Th. essigsauren Kalk. — Vergl. auch Note 3 S. 142 und Note 1 S. 161.

4) Ross, Phot. Notes. 1857. S. 46. Humphrey's Phot. Journ. Bd. 8, S. 378. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 85.

5) Englisches Patent vom 12. Juni 1851. Abridgements of Specific. Patents. 1869. S. 14. Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 259.

6) Er überzog eine Glasplatte mit 6 procentiger Gelatine-Lösung, tauchte nach dem Erkalten in eine Silberacetat-Lösung und trocknete die Platte vollkommen, während sie vor Licht geschützt ist. Wenn sie gebraucht werden soll, wurde sie zuvor Joddämpfen ausgesetzt, wie eine Daguerreotypplatte; alsdann liess er noch einige Zeit verstreichen, um der Platte Zeit zu lassen noch etwas empfindlicher zu werden und brachte sie dann, die Rückseite mit einem scnwarzen Tuch belegt, in die Kammer. Die Empfindlichkeit war viermal geringer, als bei einer Jodbrom-Dapuerreotypplatte. Um das Bild sichtbar zu machen, wurde sie von Poitevin durch 1 bis 1½ Stunden

modificirte[1]). Auch Hadow gab im Mai 1854 eine Modification der Methode an[2]).

Weeger setzte der Jodkalium-Leimlösung etwas Silberlösung zu, jedoch nur so viel, als sich im überschüssigen Jodkalium löste[3]) und sensibilisirte dann im Silberbad.

Die Gelatine-Bilder können, wie Poitevin schon angab, durch Anpressen auf Papier (in feuchtem Zustande) und Trocknen vom Glase auf das Papier übertragen werden.

II. Practische Ausführung der Photographie auf Albumin.

Unter den photographischen Verfahren ist das Albuminverfahren, obschon es der Theorie nach von ausserordentlicher Einfachheit ist, doch in der Praxis eins der schwierigsten. Es ist kaum glaublich, welche Vorsichtsmassregeln man nehmen muss, um eine staubfreie Albuminschicht zu erlangen. Eine Menge von Apparaten sind zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden.

Von der anderen Seite bietet das Albuminverfahren unbestreitbare Vorzüge vor andern ähnlichen Verfahren, zumal, wenn es sich um Gegenstände handelt, bei denen Feinheit eine unerlässliche Bedingung ist, wie dies z. B. der Fall sein wird bei stereoskopischen Aufnahmen und gewissen wissenschaftlichen Verwendungen der Photographie. Die albuminirten Glasplatten zeigen sehr geringe Empfindlichkeit, obschon sie empfindlicher sind als das Wachspapier; jedoch sind Bilder auf Eiweiss von ausserordentlicher Zartheit. In neuerer Zeit ist das Verfahren durch das Emulsionsverfahren verdrängt worden. Jedoch erzeugt man noch immer Glas-Diapositive danach, wenn auch die Mehrzahl mittels des Pigmentprocesses hergestellt wird.

---

in eine $^1/_{10}$procentige Gallussäure- oder Eisenvitriol-Lösung getaucht. Fixirt wurde mit Fixirnatron. (Compt. rend. Bd. 33, S. 647. Jahrber. Chem. 1850. S. 196; ausführlich: Poitevin, Traité des impressions. 1883. S. 53.)

1) Mittheilung vom 30. Juni an die franz. Academie. Compt. rend. Bd. 32, S. 927. Poitevin's Traité. 1883. S. 55. Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 245. — 1 g Leim, 30 g Wasser, 15 Tropfen gesättigter Jodkalium-Lösung und etwas Jod werden auf Glas aufgetragen. Nach dem Erstarren wird bei einer Daguerreotypplatte im Jodkasten Joddämpfen ausgesetzt, durch 10 Secunden in einer 6 bis 10procentigen Silbernitrat-Lösung gesilbert und nass exponirt. Exposition für Porträte mit Voigtländer-Objectiv 1 bis $1^1/_2$ Minute. Entwickelung: $^1/_2$procentige Gallussäure-Lösung. — Zusatz von Gummi arabicum zum Leim macht empfindlicher.

2) Journ. Phot. Soc. Lond. Mai 1854. Brit. Journ. 1881. S. 157. Er löste 10 Th. Jodammonium in 520 Th. Wasser, gab 26 Th. Gelatine zu. Die getrockneten Schichten wurden im Silberbad (3:48) sensibilisirt und mit Weinsäure-haltiger Eisenvitriol-Lösung entwickelt.

3) Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 209.

Reinigen der Gläser. Die vollkommene Reinigung der Gläser ist von ausserordentlicher Wichtigkeit. Wir haben schon im Ergänzungsbande (Atelier und Laboratorium des Photographen, 1893, S. 125) diese Operation beschrieben und wollen hier nur eine Bemerkung hinzufügen, die sich auf schon gebrauchte albuminirte Glasplatten bezieht. Wie man weiss, ist es ausserordentlich schwierig, das Albumin fortzuschaffen, und nur durch energische Lösungsmittel gelangt man zum Ziele. Unter diesen ziehen wir folgende Lösung vor:

Wasser	100 g,
Aetzkali	20 g.

Man muss Sorge tragen, diese Flüssigkeit in einer Flasche, die mit einem Korkstöpsel und nicht mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossen ist, aufzubewahren. Das Aetzkali geht an der Luft in kohlensaures Kali über.

Um sich dieser Lösung zu bedienen, giesst man sie in eine Glasschale, in welcher man die Glasplatte fünf Minuten verweilen lässt. Das Albumin ist dann leicht fortzuschaffen. Man spült mit viel Wasser nach.

Bereitung des Albumins. Um das Albumin in der Photographie verwenden zu können, muss man es einer vorangehenden Behandlung unterwerfen. Man verschafft sich sehr frische Hühnereier, zerschlägt sie ungefähr in der Mitte und sammelt das Eiweiss vollständig. Dies Eiweiss wird in eine Suppenschüssel von glasirtem Steingut gebracht und nachdem es mit Chlornatrium oder Jodkalium versetzt ist, durch zusammengebundene Ruthen aus Holz oder Eisenfäden (Fig. 64) vollständig zu einem Schnee geschlagen. Das Eiweiss kann auch mittels kleiner Maschinen geschlagen werden. Noton's Eiweissschläger zeigt Fig. 64a. Er wird mittels einer Drehscheibe bewegt[1]).

Dies Eiweiss hält sich ziemlich gut im Winter, aber im Sommer geht es leicht in Fäulniss über; deshalb muss man es nur wenige Tage im Voraus bereiten. Wenn man dem Albumin Ammoniak oder Phosphorsäure oder Essigsäure zusetzt, wird es mehr dünnflüssig, sodass es leicht durch Papierfilter hindurch geht (s. Apparat Fig. 65).

Das Albumin kann auch durch einen Trichter filtrirt werden, welcher mit einem Stück Schwamm oder Wolle leicht verstopft ist. Um Schaum zu vermeiden reicht der Trichterhals bis auf den Boden (Fig. 66). Fig. 67 zeigt einen Glastrichter, welcher kugelförmig erweitert ist und Baumwolle aufnimmt. Das Becherglas ist mittels Brettchen schief gestellt, so dass die Flüssigkeit an der Wandung hinabfliesst.

---

1) Brit. Journ. Phot. Bd. 7, S. 337. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 131.

Herstellung der jodirten Albuminlösung. Hierzu dienen mannigfaltige Vorschriften: Monckhoven[1]) nimmt 1000 Th. geschlagenes

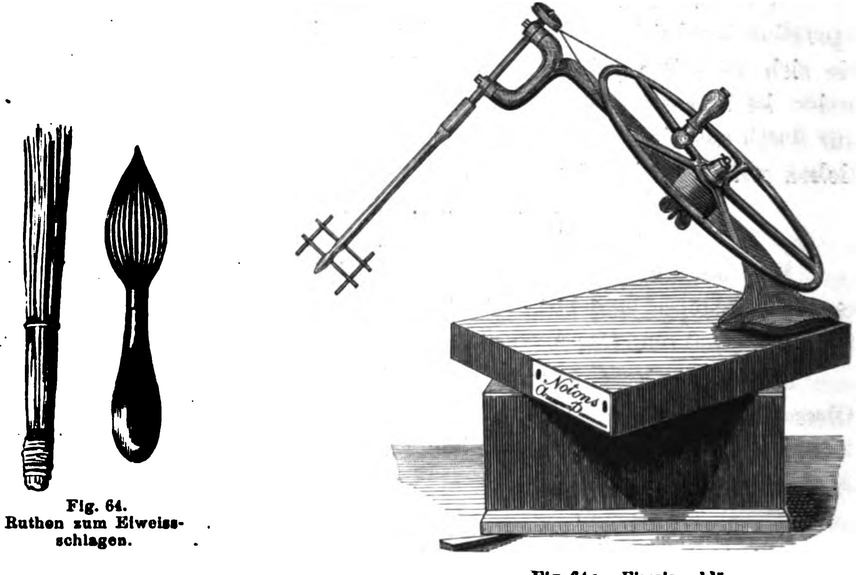


Fig. 64. Ruthen zum Eiweissschlagen.

Fig. 64a. Eiweissschläger.

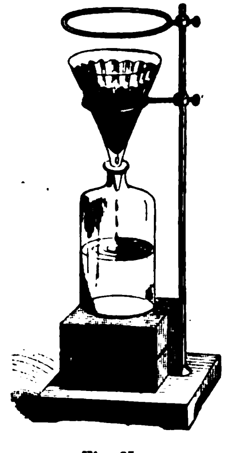


Fig. 65.



Fig. 66. Filtrir-Apparate.

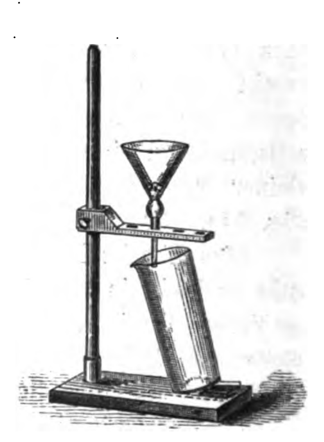


Fig. 67.

Albumin, 10 Th. Jodkalium und $^1/_2$ Th. Jod. Das Jodkalium wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, dann das Jod zugefügt, worauf beides zum Albumin gegeben und dieses geschlagen wird, wie

1) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 144.

vorhin angegeben[1]). Andere Vorschriften sind in untenstehender Note gegeben[2]).

Die Ausbreitung des Albumins auf der Glasplatte ist sehr schwierig. Eine gute Methode ist folgende: Zuerst haucht man die Glasplatte an[3]), dann giesst man Albumin auf und lässt den Ueberfluss in ein anderes Glas laufen. Wenn man die Theile der Glasplatte, welche nicht mit Albumin bedeckt sind, anhaucht, wird die Ausbreitung desselben befördert.

Es ist gut sich beim Ueberziehen einer Saugpipette zu bedienen (Fig. 68). Man gibt der Platte eine Neigung von höchstens 10 Grad, legt sie auf ein Blatt weisses Papier und führt die mit Eiweisslösung gefüllte Pipette von links nach rechts und zurück über die Platte. Schliesslich breitet man das Albumin mittels eines Glasstabes aus und saugt den am unteren Ende gesammelten Ueberschuss von Albumin mittels einer anderen Pipette auf (Davanne[4]).

Beim Filtriren und Giessen müssen Luftblasen sorgfältig vermieden werden. Fig. 69 zeigt einen von James Archer angewendeten Eiweiss-Giessapparat. Der Schwamm wird in die Biegung hinabgestossen. Die Flüssigkeit, welche in die offene Kugel gegossen wird, steigt durch denselben in der geraden Röhre in die Höhe. Auf diese Art vermeidet man alle Luftblasen.

---

1) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 144.

2) Barreswil und Davanne (Phot. Chem. 1863. S. 256) No. I. — Couppier (Traité de Photographie sur verre. 1852. S. 18) No. II. — Cash mischte die unter No. III genannten Bestandtheile und schlug sie dann zu Schnee (Phot. Notes. 1857. S. 8. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 88). — Coale gab das Recept No. IV. (Humphrey's Phot. Journ. 1857. S. 33. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 94). — Sutton [Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 11] fügte auf je 150 g seiner unter No. V mitgetheilten Mischung 1 Tropfen Ammoniak zu. — Eine neuere Vorschrift ist im Moniteur de la Phot. 1876 (auch Phot. Corresp. 1876. S. 59. Phot. News. 1875. S. 117) gegeben. Die Mischung No. VI wird zu Schnee geschlagen, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt und die damit überzogenen und getrockneten Platten gesilbert.

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	No. VI.
Eiweiss	100	100	150	480	480	125 Th.
Jodkalium . . .	10	1	3,5	$22^1/_2$	6	4,3 „
Bromkalium . . .	—	—	—	$3^3/_4$	—	1 „
Chlornatrium . .	—	—	—	1	—	0,3 „
Wasser	—	25	24	—	60	— „
Zucker	—	—	3,5	—	—	— „
Honig	—	—	—	50	—	110 „

3) Aehnlich wirkt Aussetzen an Wasserdampf (Ross, Cosmos. 1855. S. 546. Dingler's Journ. 1855. S. 267. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 85).

4) Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 253.

Einen anderen practischen Apparat, um Eiweiss bei Vermeidung von Schaum und Luftblasen filtriren und auf die Platte giessen zu

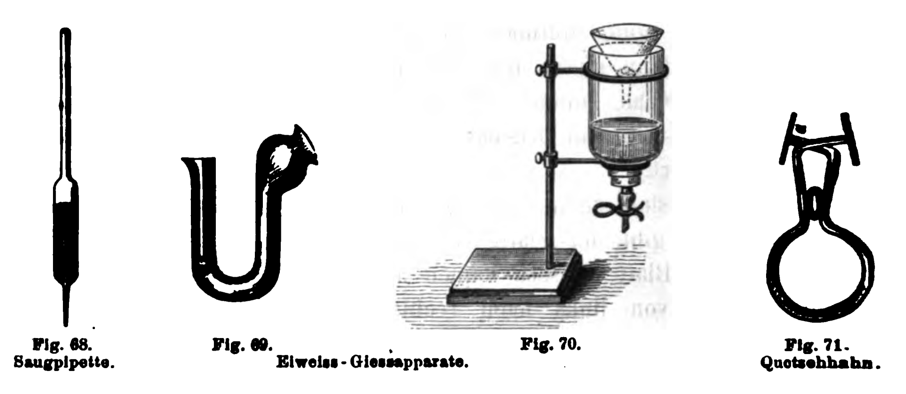


Fig. 68. Saugpipette. Fig. 69. Fig. 70. Eiweiss-Giessapparate. Fig. 71. Quetschhahn.

können, zeigt Fig. 70 [1]). Eine Glasflasche mit abgesprengtem Boden wird umgekehrt in einen Halter gestellt. Der Hals ist mit einem durchbohrten Kork verschlossen, welcher eine Glasröhre enthält. Ueber die Glasröhre ist ein Kautschukschlauch geschoben, welcher mittels eines Quetschhahnes geöffnet und geschlossen werden kann. In die Flasche ragt ein Glastrichter, der einen Schwamm enthält. Durch diesen wird die Eiweisslösung filtrirt. Durch Oeffnen des Quetschhahnes lässt man soviel Lösung als nöthig abfliessen. Die Einrichtung des Quetschhahnes zeigt Fig. 71.

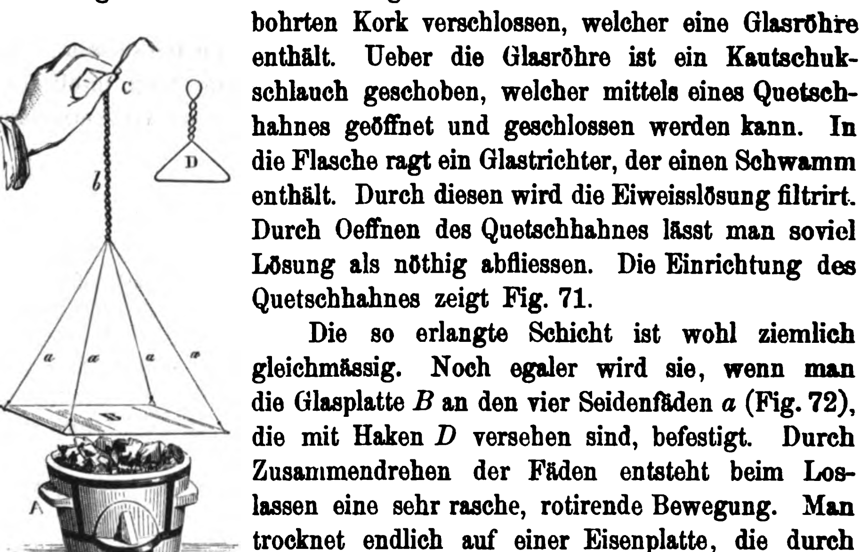


Fig. 72. Ueberziehen mit Albumin.

Die so erlangte Schicht ist wohl ziemlich gleichmässig. Noch egaler wird sie, wenn man die Glasplatte *B* an den vier Seidenfäden *a* (Fig. 72), die mit Haken *D* versehen sind, befestigt. Durch Zusammendrehen der Fäden entsteht beim Loslassen eine sehr rasche, rotirende Bewegung. Man trocknet endlich auf einer Eisenplatte, die durch einen Ofen geheizt wird. Diese Platte ist in unserer Figur weggelassen.

Die Centrifugalkraft macht die Schicht gleichförmig und weil diese während der Drehung trocknet, spart man die zum Trocknen an der Luft erforderliche Zeit; nur steht allerdings zu befürchten, dass der Staub sich an der Glasplatte festsetzt, bevor die Schicht trocken geworden

1) Yearbook of Photography for 1879. S. 79.

ist. Statt der Seidenfäden kann man sich auch des in Fig. 73 dargestellten Drehgestelles[1]) bedienen, welches zwar den Vortheil einer

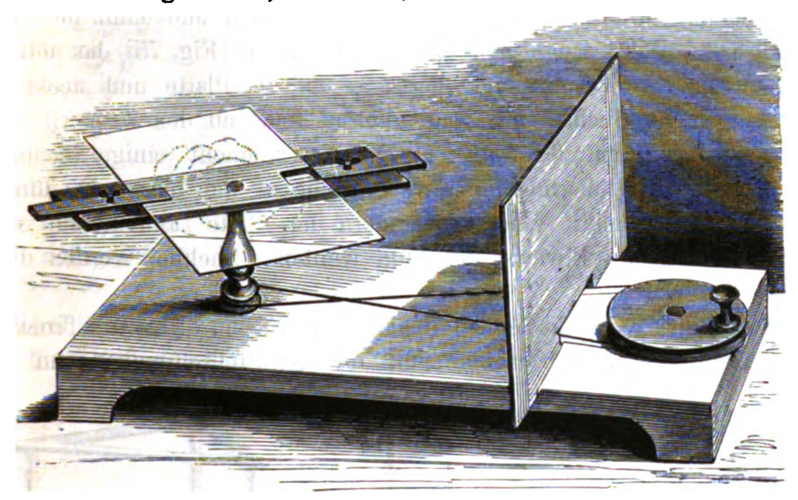


Fig. 73. Drehgestell zum Albuminiren der Glasplatten.

leichteren Handhabung bietet, aber ein Abnehmen der Glasplatte vom Drehbrette erfordert, um dieselbe zu trocknen.

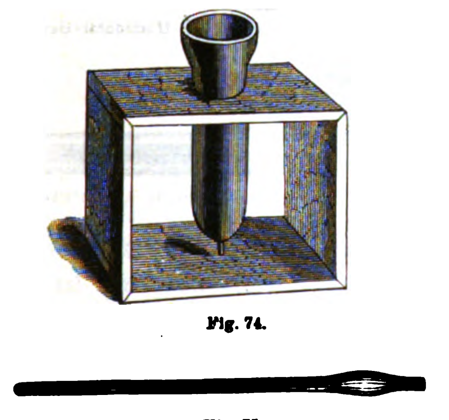


Fig. 74.

Fig. 75.

Apparate für das Albuminiren der Glasplatten.

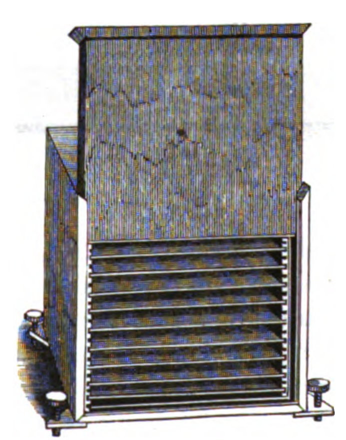


Fig. 76. Davie's Trockenkasten.

Davie[2]) benutzte einen rotirenden Cylinder (Fig. 74), um eine gleichmässige Schicht herzustellen. Eine Holzwelle ist oben ringförmig ausgehöhlt; sie lässt sich drehen und hat eine Stütze in der Holzleiste

1) S. Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 146. — Schon Couppier hatte die Centrifugalkraft zur Regulirung der Eiweisschicht angewendet (Traité pratique de Phot. 1852. S. 25).

2) Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 96; aus Snelling's Phot. Journ.

und einem Zapfen am Boden. Am oberen Ring ist etwas Guttapercha durch Erwärmung befestigt. Die Welle wird beim Gebrauch herausgehoben, die Guttapercha durch Erwärmen erweicht und dann die Platte aufgedrückt. Dann saugt man mittels der Pipette (Fig. 75) das nöthige Quantum jodirtes Eiweiss auf, giesst es auf die Platte und steckt die Holzwelle in die Büchse (mit dem unteren Ende auf den Zapfen). Die Welle wird dann mit der Hand zum Drehen gebracht (einige Secunden lang), wobei das überflüssige Eiweiss abfliesst und bloss ein dünnes Häutchen zurückbleibt. Von den Rändern der Platte kann hierauf etwa zu viel vorhandenes Eiweiss abgesaugt werden. Nachher werden diese Platten getrocknet.

Getrocknet wird die Schicht meistens in Kästen. Davie's Trockenkasten zeigt Fig. 76. Derselbe steht auf vier Stellschrauben und soll

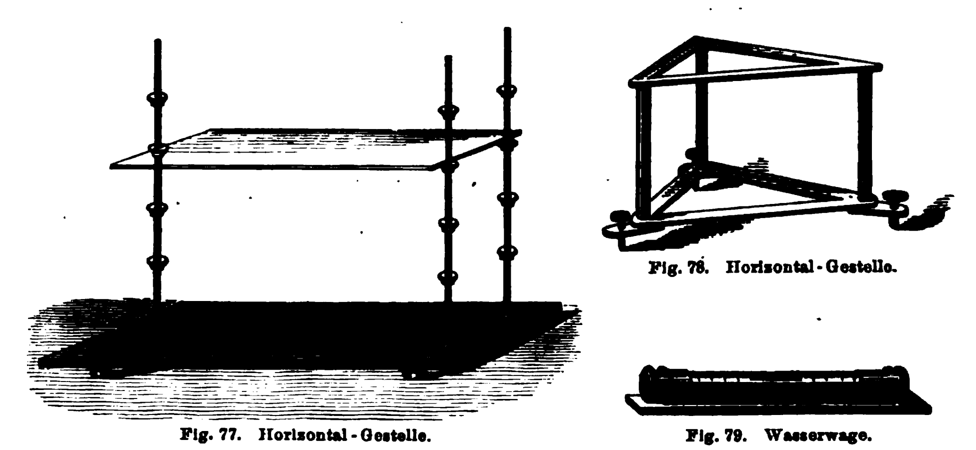


Fig. 77. Horizontal-Gestelle.

Fig. 78. Horizontal-Gestelle.

Fig. 79. Wasserwage.

immer genau wagrecht gerichtet werden, bevor die Platten überzogen werden. Er muss mit grosser Genauigkeit gearbeitet sein, damit die Platten vollkommen wagrecht stehen [1]).

Diese geschlossenen Kästen sind insofern unzweckmässig, weil sie den nothwendigen Luftwechsel beschränken. Bessere Dienste leistet ein nach Fig. 77 eingerichtetes Gestell [2]) oder ein nach Fig. 78 construirter Dreifuss, auf welchem die Platte horizontal gerichtet ist. Auf das Horizontalgestelle (Fig. 78) wird eine Wasserwage (Fig. 79) gelegt und durch Drehen der Schrauben die Horizontalstellung bewirkt. Es ist zweckmässig, den Trockenkasten mit einem Schornstein in Verbindung zu setzen, wodurch ein Luftzug entsteht, welcher das Trocknen beschleunigt (Fig. 80).

---

1) Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 97; aus Snelling's Phot. Journ. 1857. S. 27.

2) Nach Barreswill und Davanne, Photograph. Chemie. 1863. S. 255.

Um mit Erfolg zu arbeiten, müssen die Mauern des Zimmers, worin man arbeitet, mit Oelfarbe angestrichen sein und einige Stunden im Voraus angefeuchtet werden, um das Aufwirbeln von Staub zu vermeiden. Man thut deshalb wohl daran, sich für das Albuminiren der Glasplatten ein besonderes Zimmer zu reserviren.

Die so bereiteten albuminirten Glasplatten werden in einen Plattenkasten gestellt, worin man sie beliebig lange aufbewahren kann. Vergl. dieses Heft Fig. 83 *mn* und I. Theil, 5. Heft, Fig. 583 und 584.

Das Empfindlichmachen der Glasplatte. Am Tage der Exposition wird die Glasplatte empfindlich gemacht, indem man die alkalische Jodverbindung, welche im Albumin gelöst ist, in Jodsilber verwandelt. Hierzu dient eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die folgendermassen bereitet wird.

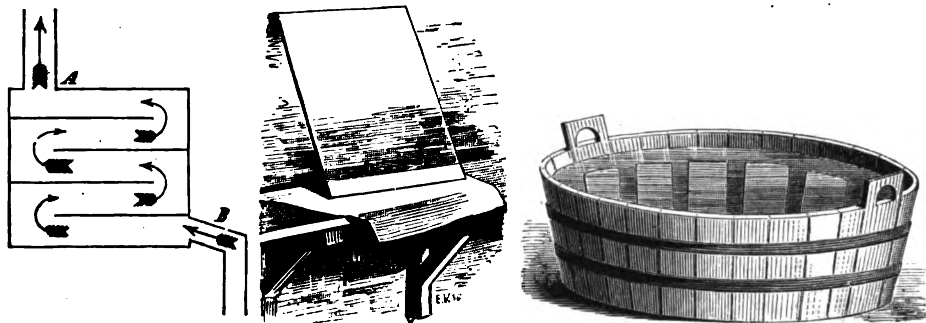


Fig. 80. Trockenkasten mit Luftzug. Fig. 81. Abtropfen der Platte. Fig. 82. Waschen der Platte.

	Monckhoven[1])	Davanne[2])
Wasser	100 g,	100 g,
Krystallisirtes Silbernitrat .	6 g,	10 g,
Eisessigsäure	12 g,	10 g.

Man sättigt diese Lösung mit Jodsilber, indem man eine mit jodirtem Eiweiss überzogene Glasplatte eine Nacht darin stehen lässt.

Die filtrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird in eine Glascüvette gegossen und das Glas vermittelst eines gläsernen Hakens ohne Anhalten eingetaucht (vergl. Ergänzungsband „Atelier und Laboratorium des Photographen" S. 135).

Die früher durchscheinende Albuminschicht zeigt jetzt eine matte, weisse Farbe. Gewöhnlich lässt man die Platte nur 10 Secunden bis zu einer Minute im Silberbade, nach dem Herausnehmen wird sie sorgfältig abgewaschen und dann im Dunkeln getrocknet, indem man sie

1) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 146.

2) Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 255.

an eine Mauer lehnt (Fig. 81) oder, besser noch, auf ein Gestell für Glasplatten bringt (vergl. Ergänzungsband a. a. O.).

Manchmal erhält die ganze Fläche des Bildes ein punktirtes Aussehen. Um dies zu vermeiden, muss das Waschen der Glasplatte mit grösserer Sorgfalt ausgeführt werden, damit die letzten Spuren von Silbernitrat entfernt werden, welche sonst in Verbindung mit dem Jodsilber einen krystallinischen Niederschlag veranlassen.

Am besten ist es, die Glasplatte zuerst mit der Spritzflasche oder unter einem Wasserhahn abzuwaschen, und sie dann mehrere Stunden in einem Zuber voll Wasser stehen zu lassen (Fig. 82).

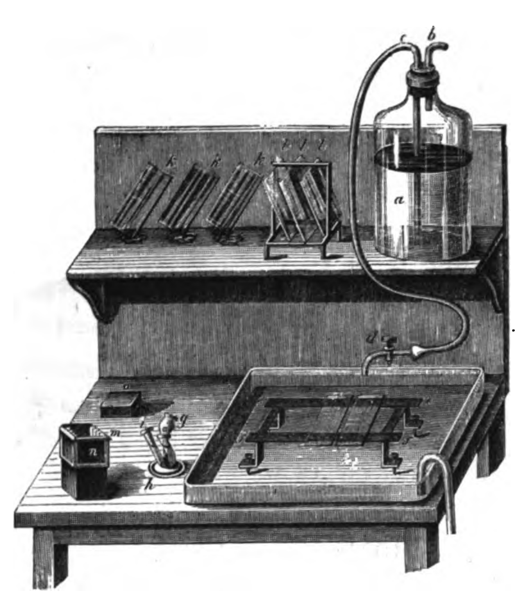


Fig. 83. Flasche mit Heber-Vorrichtung.

Zum Abspülen kann bei Ermangelung einer Wasserleitung auch sehr gut eine Flasche mit Heber-Vorrichtung (Fig. 83 *a*, *c*, *b*) dienen. Die ersten Spülwässer werden wegen ihres Silbergehaltes in einer Tasse gesammelt. In Fig. 83 zeigt *ghi* eine Eiweissgiessröhre, *mn* einen Plattenkasten, *kk*, *ll* Abtropfgestelle.

Das Silberbad färbt sich nach und nach gelb, wenn es längere Zeit im Gebrauche ist. Man kann diese Farbe mit Hilfe von Caolin entfernen, wie Bayard angegeben hat, oder mit Chlorsilber, wie Davanne angab, aber wenn man den Ueberschuss des Silberbades durch Abwaschen in Regenwasser entfernt, übt die gelbe Färbung keinen schädlichen Einfluss aus. Die empfindlich gemachten und gewaschenen Glasplatten halten sich mehrere Tage, ja sogar einige Monate; doch ist es besser, sie am Abend vorher oder am Morgen des Tages, an dem man sie zu verwenden gedenkt, empfindlich zu machen und dann das Bild am Abend zu entwickeln. Die empfindlich gemachte Glasplatte wird in die Cassette gebracht und exponirt. Die Exposition dauert ziemlich lange und lässt sich nicht genau bestimmen. Sie war ausreichend, wenn die Schatten gut herausgekommen sind; dauerte aber zu lange, wenn es dem Negativ an Kraft fehlt und war zu kurz, wenn die Lichter allein wiedergegeben sind.

Die Entwickelung. Die Entwickelung des latenten Bildes kann man entweder unmittelbar nach der Exposition oder mehrere Tage später vornehmen[1]).

Man kann in verschiedener Weise entwickeln:

a) Man übergiesst die Bildfläche mit einer concentrirten Lösung von Gallussäure in Wasser, giesst diese wieder ab, sobald das Bild erscheint und bringt eine neue Lösung darauf, die ein wenig Silberlösung (ohne Essigsäure) enthält. Die Entwickelung ist in $^1/_2$ bis 2 Stunden, bei kürzerer Exposition erst in 12 bis 15 Stunden beendigt[2]).

b) Andere[3]) setzten gleich zu Beginn der Entwickelung zu 30 ccm einer Gallussäure-Lösung (1:80) 10 Tropfen einer Silberlösung (1:100).

c) Monckhoven[4]) empfiehlt folgenden complicirteren Weg: In eine Glascüvette giesst man eine in der Wärme gemachte und filtrirte Lösung von 1 g Gallussäure in einem halben Liter Wasser und stellt die Glasplatte hinein. Die Cüvette wird dann in ein Sandbad von 50 Grad C. gestellt, eine Temperatur, welche man sehr leicht dadurch erzielt, dass man den gut getrockneten Sand in einem Trockenofen stark erhitzt und dann mit kaltem Sande mischt, bis man mit der Hand die Hitze desselben leicht ertragen kann. Dies Sandbad muss ziemlich gross sein, damit es sich sehr langsam abkühle. Man braucht die Cüvette nur zur Hälfte hineinzustellen; an der andern Hälfte kann man dann die Entwickelung bequem beobachten. Wenn die Glasplatte hinreichend im Sandbade verweilt hat, ist die Albuminschicht weiss geworden, wovon man sich überzeugen kann, wenn man sie an den Rändern mit einem Federmesser abschabt. Dieses Resultat wird manchmal früher, manchmal später erreicht, in den meisten Fällen genügen aber zwei bis drei Stunden.

Nach dem Herausnehmen aus diesem Bade wird die Glasplatte zwei bis drei Minuten an die Luft gebracht. Es zeigt sich nur ein schwaches Bild. Sie wird nun in eine andere Glascüvette gestellt, die nicht erwärmt wird, aber vorher mit der grössten Sorgfalt gereinigt wurde. Diese enthält eine in der Kälte gemachte Lösung von Gallussäure, der man 5 oder 6 Tropfen eines eigens für diesen Zweck bereiteten negativen Silberbades zusetzt.

---

1) Smith, Bull. Soc. franç. 1856. S. 232. Humphrey's Journ. Bd. 8, S. 25. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 109.

2) Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 256.

3) Richards, Phot. News. Bd 5, S. 67. Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 3, S. 157.

4) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 147.

In diesem Bade entwickelt sich das Bild sehr rasch. Wenn es fast ganz hervorgetreten ist, kann man demselben die höchste Kraft geben, indem man zur Gallussäure 7 bis 8 ccm des Silberbades von S. 157 giesst. Um eine rasche Mischung zu erzielen, muss man die Glasplatte mit dem Haken schnell heben und senken, sonst schlägt sich leicht Silbermohr auf der Schicht nieder. Diese mohrartigen Reductionen (Fig. 84) lassen sich aber ziemlich leicht mit einem Baumwollenbäuschchen wegschaffen. Sie kommen übrigens sehr häufig vor.

d) Um schneller zu entwickeln, wenden Manche warme Gallussäure-Lösung an[1]). Es kann auch Pyrogallol verwendet werden. Richards[2]), Whipple[3]) u. A. empfehlen: $1\frac{1}{2}$ Th. Pyro, 1 Th. Citronensäure, 480 Th. Wasser und einige Tropfen Silberlösung (1:100). Die Entwickelung ist dann in 10 bis 30 Minuten beendigt. Die Bilder mit Pyrogallol zeigen eine violettrothe Farbe; die mit Gallussäure einen kastanienbraunen oder warmen Purpurton. Uebrigens wird die Farbe durch die Präparation der Eiweisslösung modificirt; Eiweiss, Jodnatrium und etwas Aetzkali gibt eine Rauchfarbe; Eiweiss, Ochsengalle, Jodammonium und etwas Bromkalium die Farbe von gebrannter Sienna[4]).



Fig. 84.
Flecken auf Eiweissplatten.

Wenn die Entwickelung eine genügende ist, wird die Glasplatte gewaschen, mit unterschwefligsaurem Natron fixirt und in vielem Wasser abgespült.

Das Aussehen eines Albuminnegativs unterscheidet sich zuweilen von dem eines Negativs auf Wachspapier oder auf Collodion. Man glaubt oft, dass ein Albuminnegativ nicht kräftig genug wäre, um gute Abdrücke zu geben, aber beim Abzug der Papierpositive kommt man bald von diesem Irrthume zurück. Wenn die Entwickelung gut ausgeführt wurde, hat das Bild eine bedeutende Kraft, nur muss der Himmel im Allgemeinen mit honiggelber Farbe oder Gummigutt verstärkt (retouchirt) werden.

Das Bild auf Albumin scheint nicht aus reinem Silber zu bestehen. Das Licht wirkt hier nicht allein auf Jodsilber, sondern auch auf Silber-Albuminat. Deshalb ist das Bild schon beim Herausnehmen aus der

1) Ferrier (Brit. Journ. Phot. Bd. 8, S. 143. Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 112). — Cramb (Phot. News. Bd. 5, S. 293. Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 4, S. 127).

2) Phot. News. 1861. Bd. 5, S. 67. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 3, S. 157.

3) Phot. News. Bd. 5, S. 87. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 4, S. 10.

4) Maddox. Brit. Journ. Bd 8. S. 336. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 58.

Camera obscura sichtbar. Das belichtete Albuminat kann, ebenso wie das Jodsilber, durch Gallussäure entwickelt werden. Daraus geht hervor, dass das Albuminverfahren in theoretischer Hinsicht vollständig vom Collodiumverfahren abweicht.

Das Abziehen stereoskopischer Bilder auf Glas geschieht wie gewöhnlich, um aber dem fertigen Bilde einen angenehmen Ton zu geben, taucht man dasselbe zuerst in eine sehr verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid und dann, nach gehörigem Abspülen in eine Lösung des Goldsalzes von Fordos und Gélis, worin dasselbe einen sehr angenehmen Sepiaton erhält. Das Goldchlorid gibt, wenn es in verdünnter Lösung nach dem Fixiren verwendet wird, purpurfarbene Töne.

Es liegt auf der Hand, dass man beim Copiren eines Negativs auf Albumin die albuminirte Fläche auf das Häutchen des Negativs bringen muss. Hierbei muss man aber sehr vorsichtig sein, damit die Oberflächen nicht verletzt werden. Man copirt am besten im vollen Sonnenscheine; eine bis zehn Secunden genügen für einen sehr kräftigen Abdruck. Diese Bilder werden gewöhnlich mit einem matten Glase bedeckt oder besser, man firnisst sie mit sogenanntem Mattlack.

III. Verwendung des Eiweissprocesses zur Herstellung von Diapositiven.

Gegenwärtig wird der Albuminprocess nur noch zur Herstellung von Glasdiapositiven verwendet. Vorschriften hierzu sind mehrfach veröffentlicht. Schon Niepce hatte in seiner ersten Abhandlung (1847) aufmerksam gemacht, dass mittels des Eiweissprocesses hübsche Diapositive auf Opalglas gemacht werden können. Auf Legray's Methode wurde schon auf S. 150 hingewiesen. Ferrier's transparente Glas-Stereoskopbilder erregten wegen ihrer Schönheit anfangs der sechziger Jahre Aufsehen[1]) und noch heute werden viele solche Bilder erzeugt. Obschon wir noch später auf diese Bilder zurückkommen werden, so geben wir dennoch in untenstehenden Notizen einige Angaben, wie man Diapositive

1) S. Phot. Archiv. 1864. S. 9. Ferrier soll folgende Methode anwenden (Phot. Archiv. 1864. S. 9. Phot. News. 1878. S. 560): Man schlägt 500 ccm Eiweiss, 6 g Jodkalium und 1/4 g Jod zu Schnee, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt. Platten-Ueberziehen wie auf S. 154 beschrieben. Silberbad: 10 Th. Silbernitrat, 10 Th. Eisessig, 100 Th. Wasser; 1 Minute silbern. Waschen mit Wasser; trocknen. Exposition im Copirrahmen bei zerstreutem Tageslicht einige Secunden. Entwickler: 500 Th. Wasser, 8 Th. Gallussäure, 4 Th. essigsaurer Kalk und etwas Silberlösung. Getont wird entweder in Chlorgold (Purpurton) oder zuerst in einer schwachen Sublimat-Lösung, auf welche das Chlorgoldbad folgt (schöner Sepiaton) fixirt vor oder nach dem Vergolden. — Ferner s. Ferrier's Method of Working the Collodio-Albumin-Process (Yearbook of Phot. for 1868).

zum Zwecke der Reproduction von Negativen oder deren Vergrösserung oder für Stereoskopen darstellt[1]). Andere Details wurden schon mitgetheilt.

---

1) Willis (Phot. News. 17. Nov. 1872). — Carbutt (Phot. News. 1873. S. 329) empfiehlt folgende Modification: 240 g Eiweiss, 24 Tropfen Eisessig, 30 g Wasser werden gut untereinander gerührt, nach einer Stunde durch Musselin gegossen und 3 bis 4 g starkes Ammoniak zugesetzt. Er überzieht die Glasplatten zuerst mit einer verdünnten Albuminlösung (1 Th. der vorigen und 16 Th. Wasser); wenn trocken, wird jodirtes oder nicht jodirtes Collodion aufgetragen, nach dem Erstarren in Wasser gelegt und dann das jodirte Albumin (960 Th. obiges Eiweiss, 10 Th. Jodammonium, 4 Th. Bromammonium, 2 Th. Chlorammonium, 6 Th. Zucker gelöst in 60 Th. Wasser und filtrirt) aufgegossen; dasselbe lässt man abtropfen und trocknet. Silberbad wie das nach Ferrier (Note S. 161). Die gesilberte gewaschene Platte wird in eine Chlorammonium-Lösung (1:50) getaucht, gewaschen, eine Gallussäure-Lösung (3:480) darübergegossen und getrocknet. Exposition im Copirrahmen 10 bis 20 Secunden oder 4 bis 30 cm Magnesiumband in 40 bis 50 cm Entfernung abgebrannt. Entwickler: 25 Th. Pyro, 10 Th. Citronensäure, 520 Th. Essigsäure, 4300 Th. Wasser und etwas Silberlösung (kann warm angewendet werden). Fixiren und im Goldbad tonen. — Diese Platten können auch alkalisch (mit Pyro, Ammon und Bromkalium) entwickelt werden.

Das nasse Collodionverfahren, die Ferrotypie und verwandte Processe.

ELFTES CAPITEL.

GESCHICHTE DES PYROXYLINS UND ZUSAMMENSETZUNG DESSELBEN.

I. Geschichte des Pyroxylins und Collodions.

Bevor man zur Kenntniss des eigentlichen Pyroxylins gekommen war, hatte schon Braconnot im Jahre 1833 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke einen lebhaft brennbaren Stoff, das Xyloïdin, hergestellt[1]). Pelouze hatte 1838 dieses Product untersucht[2]) und ähnliche Substanzen durch Behandlung von Papier, Leinenfaser, Baumwollgewebe, Hanffaser hergestellt, welche er für identisch mit Xyloïdin hielt und auf deren Anwendung er infolge seiner raschen Brennbarkeit und Explosivität aufmerksam machte.

Schönbein in Basel hatte anfangs 1846 die Schiessbaumwolle bei der Untersuchung über das Verhalten eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure gegen organische Körper gefunden[3]). Böttger in Frankfurt a. M. hörte von dem Präparate und kam im August 1846[4]) selbständig auf das gleiche Verfahren zur Darstellung der Schiessbaumwolle wie Schönbein. Schönbein und Böttger vereinigten sich, um die practischen Vortheile des neuen Körpers weiter zu verfolgen.

Otto erfand 1846 nochmals das Pyroxylin und machte seine Darstellung aus Baumwolle und Salpetersäure bekannt[5]).

---

1) Annal. Chim. Phys. Bd. 52, S. 290. Poggend. Annal. Bd. 29, S. 176.

2) Compt. rend. Bd. 7, S. 713. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 168. John, Chem. Schrift. Bd. 5, S. 39. Fritsche, Poggend. Annal. Bd. 32, S. 481.

3) Poggend. Annal. Bd. 70, S. 320. Compt. rend. Bd. 23, S. 678. John, Chem. Schrift. Bd, 4, S. 204.

4) Ibid.

5) Augsburger Allgem. Zeitung. 5. Oct. 1846. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 193. Compt. rend. Bd. 23, S. 807.

Knop in Leipzig[1]) fand bald darauf und unabhängig von ihm Kamarsch und Heeren[2]), dass man statt Salpetersäure ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure anwenden könne. Später wurde noch von Millon und Gaudin gezeigt[3]), dass man statt der Salpetersäure selbst ein frisch bereitetes Gemenge von Kali- oder Natronsalpeter mit Schwefelsäure anwenden könne und man fand, dass auch andere Arten von Cellulose, wie Papier[4]), Leinenfaser, Stroh, Holz[5]), Epidermis von Kaktus[6]) dieselbe Umwandlung erleiden.

Die Löslichkeit gewisser Pyroxylinsorten wurde zuerst von Baudin im Jahre 1846[7]) entdeckt; da er aber keine practischen Resultate erzielte, ging die Entdeckung verloren und wurde im Jahre 1847 von Florès Domonte und Menard[8]) und etwa gleichzeitig von Meynard und Bégelow[9]) neu gemacht. Die Lösung heisst Collodion oder Collodium vom griechischen κολλαω, kleben.

Schon Domonte und Menard wiesen auf die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des in Aether-Alkohol löslichen und des darin unlöslichen Pyroxylins hin. Dieselbe Unterscheidung machte Gaudin[10]).

Die Geschichte der Entdeckung des photographischen Collodionprocesses wurde vom Verfasser zuerst in der ersten Auflage dieses Werkes (1884) auf Grund quellenmässiger Studien gegeben.

Später wurden sogenannte „Geschichtliche Schilderungen" veröffentlicht, bei welchen unter Anderem auch die Geschichte der Photographie mit Collodion aus Mangel an Sachkenntniss falsch geschildert wurde; das Höchste an Unverlässlichkeit und Unrichtigkeit leistete Schiendl[11]), welcher sowohl Namen des Erfinders der Collodionphoto-

---

1) Compt. rend. Bd. 23, S. 808.

2) Handwörterb. Chem. 1854. Bd. 6, S. 724

3) Compt. rend. Bd 23, S. 980, 1099. Auszug Journ. f. pract. Chem. Bd. 40, S. 418. Journ. f. pract. Chem. Bd. 40. 1847. S. 193.

4) Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S, 713. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 168.

5) Bley, Compt. rend. Bd. 23, S. 809. Bonjeon, Compt. rend. Bd. 24, S. 190.

6) Payen, Compt. rend. Bd. 23, S. 999; Bd. 24, S. 81.

7) Guibert, „Histoire de nouveaux médicaments". Phot. Archiv. 1863. Bd. 4, S. 178.

8) Compt. rend. Bd. 23, S. 1087; Bd. 24, S. 87 u. 390. Auszug Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 421.

9) Gmelin, 4. Aufl. Bd. 7, Abth. 1, S. 625.

10) Compt. rend. Bd. 23, S. 980 u. 1099. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 418.

11) Schiendl, Geschichte der Photographie. 1891. (Vergl. die Kritik dieser sehr oberflächlichen und unverlässlichen, häufig ganz falsch schildernden Schrift. Phot. Corresp. 1891. S. 148 und 254.)

graphie als auch die begleitenden Umstände falsch wiedergibt. Deshalb soll in Nachstehendem näher auf diese wichtige Epoche in der Entwickelungsgeschichte der Photographie eingegangen werden.

In der Photographie hatte Gustav le Gray[1]) zuerst im Juni 1850 eine ätherische Lösung der Collodionwolle angewendet und das auf Glas aufgetragene durchsichtige Häutchen als photographischen Bildträger empfohlen. In seiner im Juni 1850 erschienenen Broschüre „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre. Paris" heisst es im Anhange S. 42: „Ich erfand ein Verfahren mit Collodion auf Glas mit Fluorwasserstoff-Methyl-Aether, Fluorkalium und Fluornatrium, gelöst in 40grädigem Alkohol, gemischt mit Aether und mit Collodion gesättigt; ich mache dann mit essig-salpetersaurem Silber empfindlich und erhalte so in der dunklen Kammer Bilder in 20 Secunden im Schatten. Ich entwickle das Bild mit einer sehr schwachen Lösung von Eisenvitriol und fixire mit Hyposulfit. Ich hoffe mit diesem Processe eine sehr grosse Empfindlichkeit zu erreichen. Durch Anwendung von Ammoniak und Bromkalium erhalte ich grosse Verschiedenheiten im Erfolge."

Le Gray's Formel ist practisch unausführbar, weil Fluorkalium kein photographisches Bild gibt und Fluorwasserstoff-Aether überhaupt nicht bekannt war. Le Gray hat somit nur auf die Möglichkeit der Verwendung des Collodions in der Photographie hingewiesen. Nach seinen Angaben ist aber ein Arbeiten mit Erfolg damit gänzlich ausgeschlossen und hätte dasselbe nicht gebraucht werden können.

Das Verdienst, das Collodionverfahren zuerst öffentlich verständlich gemacht und brauchbare Vorschriften publicirt zu haben, gebührt Fred. Scott Archer († Mai 1857 zu London), welcher das nasse Collodionverfahren, wie es im Wesentlichen noch heute ausgeübt wird, im März 1851 in „The Chemist" publicirte, nachdem er schon seit 1849 seine Aufmerksamkeit dem Collodion zugewendet hatte. Archer wurde mit Le Gray in einen Prioritätsstreit über die Erfindung des Collodionverfahrens verwickelt, welcher sich mehrere Jahre hinauszog. Le Gray suchte in der zweiten Ausgabe seines „Traité" sein Prioritätsrecht durch den Nachweis zu wahren, dass er schon vor Herrn Archer (avant M. Archer) das Collodion verwendet habe, aber der Zufall spielte ihm einen neckischen Streich. Statt „avant M. Archer" las der Setzer: „avant de marcher", und so erfuhr die Welt mit Staunen, dass Le Gray schon „vor dem

1) Die öfter vorkommende Schreibart „Legray" ist falsch.

Gehen" sich des Collodions bedient habe[1]). Erst 1854 konnte Le Gray diesen Druckfehler berichtigen.

Archer beharrte hartnäckig darauf, dass ihm die Priorität gebühre und suchte seine Ansprüche im „The Liverpool and Manchester photogr. Journ. 1857. S. 121" zu begründen[2]), wobei er auch von Fanny Archer[3]) unterstützt wurde. Archer's Anhänger benannten das Collodionverfahren nach dem Vorschlage Belloc's „Archerotypie"[4]). Jedenfalls machte sich Archer sowie später Fry und Bingham um die Einführung dieses Verfahrens in die Praxis verdient.

Auch Bingham wollte sich (trotz der besseren Ansprüche Le Gray's und Archer's) ebenfalls die Priorität der Entdeckung des Collodionverfahrens zueignen[5]), ohne mit seinen Ansprüchen durchzudringen, obwohl er hinterher angab, er habe schon seit dem Januar 1851 mit Collodion gearbeitet[5]). Uebrigens erwarb sich Bingham durch seine Abhandlung „Ueber die Anwendung des Collodions in der Photographie", worin er mit Nachdruck auf die photographischen Eigenschaften und Vorzüge des Collodions hinwies[6]), grosse Verdienste um die Einführung des Collodions in der Photographie. Er wurde im Jahre 1851 von der englischen Regierung nach Paris gesandt, um die Pariser gekrönten Industrie-Artikel aufzunehmen. Hier fertigte er mittels des Collodionverfahrens in kurzer Zeit 2500 Photographien an, was solches Aufsehen hervorrief, dass alle Photographen sich beeilten, das Daguerre-sche Verfahren bei Seite zu werfen und das neue zu adoptiren[7]).

1854 machte Millet zuerst positive Bilder auf Email mittels Collodion, welche er in der französischen Academie der Wissenschaften zeigte[8]).

---

1) Le Gray's Photographie, „Traité nouveau des procédés sur papier et verre" (ohne Jahrzahl). S. 90. Auch Monckhoven's Vollständ. Handb. d. Phot. 1864. Deutsch von De Roth. S. 164.

2) Auch Snelling's Phot. Journ. 1857. S. 256. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S 506. — Archer hat auch zuerst auf Collodion-Negativen mit Quecksilberchlorid schöne Effecte erzielt (Horn, Phot. Journ. Bd. 15, S. 36). Ihm gebührt somit die Entdeckung der chemischen Verstärkung der Negative. — Archer's erste Arbeiten sind publicirt im „Chemist" (1851), Athenaeum, La Lumière (1851 und 1852), Humphrey's Journal (1851 u. ff.) u. A.

3) Revue photogr. 1857. Bd. 2, S. 207. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 506.

4) Belloc, Les quatre branches de la Phot. Paris. 1858. S. 165.

5) Brief Bingham's an „La Lumière" im Jahre 1854; Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 43.

6) Compt. rend. Mai 1854. No. 19. Dingler, Polyt. Journ. Bd. 125, S. 28.

7) Vogel, Die Photographie auf der Londoner Weltausstellung. 1863. S. 32.

8) Cosmos. März 1854. S. 261. Dingler, Bd. 131, S. 467. — Trotzdem erhielten Glover und Bold in Liverpool am 20. Febr. 1857 auf ganz dasselbe Verfahren ein Patent (Dingler, Bd. 147, S. 157).

Im Jahre 1856 wurden zuerst in Manchester unendlich verkleinerte Porträte und Schriften auf Collodion hergestellt, die erst unter dem Mikroskop sichtbar wurden[1]). Früher noch war die Erzeugung photographischer Vergrösserungen nach mikroskopischen Präparaten bekannt geworden, wobei man sich des Collodions bediente.

Anfangs hatte man mit ausserordentlich ätherreichem Collodion gearbeitet. Allmählich brach sich das alkoholreiche Collodion Bahn, wobei namentlich die Engländer Elliot und Sutton (1858) und die Deutschen Kleffel, Liesegang und Schnauss (1859 bis 1860) an der Spitze standen (s. unten).

Genauere Kenntniss der chemischen und photographischen Eigenschaften der Collodionwolle verschafften die Arbeiten von Bechamp, Mann, Hadow, Hardwich, Wolfram und dem Verfasser, welcher die photographischen Eigenschaften der Pyroxyline studirte.

Im Verlaufe der fünfziger Jahre hatte der Collodionprocess im Negativverfahren eine solche Ausbreitung gewonnen, dass er zu Beginn der sechziger Jahre schon fast allgemein ausgeübt wurde und zwar in Verbindung mit dem Eisenentwickler, welche den in den fünfziger Jahren dominirenden Pyrogallol-Entwickler in den Hintergrund gedrängt hatte. (Ueber die Geschichte der angewendeten Entwickler s. diese.)

Auch zu dem Trockenverfahren wurde Collodion frühzeitig verwendet. Das erste Collodiontrockenverfahren mit Präservativ und das erste Trockenverfahren auf rationeller Basis überhaupt war das im Jahre 1855 von Taupenot (Eiweiss-Collodionverfahren) angegebene[2]). Anfangs suchte man die Jodsilberschicht des nassen Verfahrens durch Ueberziehen mit Honig feucht und empfindlich zu erhalten. Die erste Mittheilung machte Lyte am 17. Juni 1854 in den „Notes and queries", dann besonders Shadbold, welcher am 6. Juni 1854 in der Londoner photographischen Gesellschaft den Honig als Präservativ empfahl[3]). Das Harz-Trockenverfahren wurde bald darauf am 5. November 1855 von Robiquet und Duboscq in der „Revue photographique" angezeigt[4]) und 1856 vom Abbé Desprats genau beschrieben[5]). Trotzdem den beiden ersteren die Priorität der Erfindung gebührt, wird doch häufig

1) La Lumière. 1856. S. 16. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1856. S. 188.

2) Compt. rend. Bd. 41, S. 384. Dingler, Bd. 138, S. 110. La Lumière. 1855. S. 141. Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 69. The Chemist. 1857. Bd. 3, S. 188.

3) Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 507.

4) La Lumière. 1857. S. 29. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 198 und 1856. S. 80. Compt. rend. Bd. 43, S. 1194.

5) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 69; Bd. 11, S. 42. La Lumière. 1856 und Revue phot. 1856.

letzterer der Urheber des Verfahrens genannt; obschon Desprats nur zuerst genau die Vortheile und Verhältnisse des Harzzusatzes beschrieb.

Norris erkannte 1856 den wichtigen Einfluss der Qualität des Pyroxylin auf Trockenplatten; er fand die Rückwirkung der Porosität und Zerreisslichkeit der Collodionhaut auf die Empfindlichkeit und Entwickelungsfähigkeit der Trockenplatten [1]), er hob die Empfindlichkeit der mit Gelatine-Ueberzug conservirten Trockenplatten zuerst hervor. In eine neue Aera trat das Trockenverfahren durch die von Russel im Jahre 1862 erfundene [2]) alkalische Entwickelung mit Pyrogallol, welche eine bedeutende Abkürzung der Belichtungszeit gegenüber der sauren Entwickelung gestattet.

Die Collodion-Emulsionen wurden 1861 von Gaudin zuerst beschrieben, wurden aber erst 1865 durch Sayce und Bolton im Negativverfahren brauchbar gemacht; sie erkannten den hohen Werth des Bromsilbers in der Collodion-Emulsion. Um die weitere Ausbildung des Collodion-Emulsions-Verfahrens haben sich Carey Lea, Worthley, Chardon, Warnerke u. A. verdient gemacht (s. u.).

Während im nassen Negativverfahren, sowie im gewöhnlichen Trocken- als im Bromsilber-Emulsions-Process das Collodion fast ausschliesslich verwendet wurde, konnte es sich im positiven Copirprocess nicht recht Eingang verschaffen. Seit Alb. Moitessier im Jahre 1855 seine Collodiondiapositive auf Emailpapier der französischen Academie der Wissenschaften übergeben hatte [3]), war ein Zeitraum von zehn Jahren verstrichen, während welcher Zeit das Albuminpapier eine unbeschränkte Herrschaft in der Praxis übte. Collodion auf Papier im Copirprocess hatte J. Wothly in Aachen 1864 in die Praxis eingeführt [4]) und Simpson [5]) hatte das Verfahren verbessert. In bedeutenderem Masse wurde dieses Collodionpapier verwendet als es Obernetter 1868 in den Handel brachte [6]). Trotzdem derartige Papier-Collodionpositive sich durch besondere Feinheiten auszeichnen, kamen sie später ausser Gebrauch, weil an ihre Verwendung sich mannigfache Uebelstände knüpfen. Erst mit dem Aufschwunge der neueren Photographie mit Trockenplatten und der enormen Verbreitung in verschiedene Kreise, welche

---

1) S. Pyroxylin fürs Trockenverfahren.

2) The British Journal of Phot. 15. Nov. 1862. Phot. Arch. Bd. 3, 1862, S. 248. Horn, Phot. Journ. Bd. 19, S. 51.

3) Vergl. Phot. Corresp. Bd. 2, S. 213.

4) Phot. Corresp. 1864. Bd. 1, S. 24. 54. 141. 178.

5) Phot. Corresp. Bd. 2, S. 247. — Ueber den practischen Werth derselben s. Phot. Archiv. 1866. Bd. 7, S. 1.

6) Phot. Corresp. 1868. Bd. 5, S. 47.

die Photographie **nicht** berufsmässig ausübten, wuchs das Bedürfniss nach haltbaren gesilberten Emulsionspapieren derartig, dass sowohl Chlorsilbercollodion-Papiere (sogen. „Celloïdinpapiere") als auch Gelatinepapiere in grossen Massen erzeugt und verwendet wurden (ungefähr seit 1890).

II. Zusammensetzung des Pyroxylins.

Die chemische Zusammensetzung des Pyroxylins war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Verfasser hat selbst im Jahre 1879 ausgedehnte Arbeiten über diesen Gegenstand angestellt und auch die Angaben anderer Forscher in seiner damaligen Abhandlung[1]) angeführt. Es sei auf dieselbe verwiesen und hier nur ein Auszug mitgetheilt.

Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$. Eigentliche Schiessbaumwolle. — Die Existenz dieser Verbindung war zweifelhaft. Ein Theil der Chemiker fasste das salpetersäurereichste Pyroxylin als Pentanitrat auf (Pelouze und Maurey[2]), Champion und Pellet, Wolfram), der andere Theil als Hexanitrat (Walter Crum, Gerhardt, Schrötter, Schneider und Rettenbacher[3]), Abel[4]), sowie der Verfasser).

Ueber die Bildungsweise der Schiessbaumwolle herrscht kein Zweifel mehr; sie entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure ($d = 1,5$) und concentrirtem reinen Schwefelsäurehydrat (66 Grad B.) auf Cellulose. Man kann die Säure in verschiedenem Verhältnisse nehmen. Crum mischte 3 Vol. Salpetersäure ($d = 1,517$) und 1 Vol. Schwefelsäure ($d = 1,84$) und erhielt nahezu reines Hexanitrat. (An der Genauigkeit seiner Stickstoffbestimmung ist wegen der Verlässlichkeit der von ihm angewandten analytischen Methode nicht zu zweifeln.) v. Lenk und Abel wenden einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Auch die Versuche des Verfassers führten ihn zu demselben Resultate. Verfasser taucht Baumwolle in ein Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure und lässt bei 10 Grad C. durch 24 Stunden stehen.

Es werden aus 100 Gewichtstheilen Baumwolle 175 bis 180 Gewichtstheile Pyroxylin erhalten. Eine geringe Menge organischer Substanz bleibt in der klaren Salpeterschwefelsäure gelöst; denn dieselbe entwickelt beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe und bräunt sich und enthält geringe Mengen von Oxalsäure, welche sich aus der verdünnten mit Bariumnitrat gefällten Säure nach dem Abstumpfen mit Ammoniak nachweisen lässt (durch Zusatz von $CaCl_2$).

Diese Schiessbaumwolle enthält immer noch in Aetheralkohol lösliche Pyroxyline von geringerem Salpetersäuregehalt, welche durch ein- bis zweitägige Digestion mit einem mehrmals gewechselten Gemenge von 3 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol (95 Grad) zum grossen Theil entfernt werden können. Der Aetheralkohol lässt auf

---

1) Sitzungsberichte der k. Academie d. Wissensch. in Wien. 1879. II. Abth. Märzheft.

2) Compt. rend. Bd. 59, S. 363. Chem. Centralbl. 1865. S. 457. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 174, S. 209.

3) Jahrber. d. Chemie. 1864. S. 798. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 174, S. 209.

4) Phil. Magaz. [4] Bd. 32, S. 185. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 101, S. 488. — Berliner Berichte. Bd. 9, S. 1939. Jahresber. d. reinen Chemie. 1876. S. 156.

Zusatz einer grossen Menge Wasser das gelöste Pyroxylin flockig ausfallen. Solche lösliche Pyroxyline fand Verf. in variablen Mengen von 1,2 bis 5,8 Proc. in der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Schiessbaumwolle vor[1]). Ein zu grosser Zusatz von Alkohol zum Aether bewirkt die unvollständigere Extraction der niedrigeren Cellulosenitrate; so zieht z. B. ein Gemenge von 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol schon sehr wenig Lösliches aus, eine Erscheinung, welche in dem Verhalten der einzelnen Cellulosenitrate ihre Erklärung findet. Dem Cellulosehexanitrat ist nämlich mehr oder weniger Pentanitrat nebst Tetranitrat beigemengt, welche durch Aetheralkohol ausgezogen werden können. Eine mehrtägige Digestion ist zur Entfernung der löslichen Bestandtheile nothwendig.

Die Zusammensetzung des Productes ist dann die des Hexanitrates.

Das nach obiger Methode dargestellte Cellulosehexanitrat hat die Structur der Baumwolle und zeichnet sich vor den anderen Pyroxylinen durch seine leichte Entzündlichkeit und seine Explosivität (wenn es auch durch Schlag und Stoss nur schwer zur Detonation zu bringen ist), seine Unlöslichkeit in Aether, absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Methylalkohol aus. Essigäther löst das Hexanitrat sehr schwierig. Dagegen quillt es in Aceton stark auf und bildet eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmählich in eine Lösung übergeht.

Die Entzündungstemperatur liegt bei 160 bis 170 Grad C.

Erst beim tagelangen Erhitzen des Hexanitrates auf 100 Grad C. in einer lose verschlossenen Eprouvette konnte Verf. eine Gelbfärbung bemerken; zugleich war eine geringe Menge Salpetersäure und Untersalpetersäure entwichen. Ist das Hexanitrat schlecht gewaschen, enthält es nur eine Spur freier Säure, so reagirt es schon nach einstündigem Erhitzen auf 100 Grad C. stark sauer und riecht nach Untersalpetersäure. Die mit Aetheralkohol gewaschene Schiessbaumwolle zeigt diese Eigenschaft selten; ganz haltbar ist nur eine mit schwach alkalischem Waschwasser digerirte, dann mit reinem Wasser gewaschene Schiessbaumwolle, welche auch nach jahrelangem Aufbewahren ihre neutrale Reaction behält.

Wird Cellulosehexanitrat mit einem der unten angeführten verdünnten warmen Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt (wie man sie zur Darstellung von Collodionwolle verwendet), so geht es in ein stickstoffärmeres in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin über.

Bemerkenswerth ist es, dass Verfasser mit Gemengen von Kalisalpeter und Schwefelsäure, die sich zur Collodionwollbereitung ganz gut eignen, unter keinen Umständen Cellulosehexanitrat erhielt. Derartige Gemenge zeigen immer die Neigung, Collodionpyroxyline (d. i. Pentanitrat und Tetranitrat) zu geben. Schwer erhält man damit in Alkoholäther unlösliche Pyroxyline, selbst bei Anwendung von ganz concentrirter Schwefelsäure. Es gibt wohl z. B. ein Gemenge von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 25 g trockenem Kalisalpeter mit 40 bis 45 Grad C. ein in Aetheralkohol unlösliches Pyroxylin, welches aber nach der Extraction mit Aetheralkohol dennoch keinen höheren Stickstoffgehalt als 12,94 Proc. enthielt; es scheint trotz der 24 stündigen Digestion die Faser im Innern nicht genügend verändert worden zu sein; in der That durchdringt das Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure nur schwer

1) Abel fand einmal den Gehalt an löslichem Pyroxylin von 1 bis 1,5 Proc. (Dingler, Polyt. Journ. Bd. 185, S. 154. 157), und in käuflicher Schiessbaumwolle stieg der Gehalt an löslichem Pyroxylin sogar bis 12 Proc. (Jahrber. der reinen Chemie. 1876. S. 156).

die Baumwolle. Gemenge von 100 ccm Schwefelsäure (66 Grad B.) mit 100 g Kalisalpeter geben bei 60 bis 70 Grad C. schon nach 6 bis 10 Minuten lösliche Collodionwollen, obschon das Gemisch gar kein Wasser enthält.

Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$. — Schon zu wiederholten Malen wurde diese Formel der Schiessbaumwolle beigelegt, aber immer irrthümlich. Man hielt die eigentliche Schiessbaumwolle für das Pentanitrat und leugnete die Existenz des Hexanitrates. Die Veranlassung zu dieser Ansicht mag eine zweifache Wurzel haben; theils die Verunreinigung des in Alkoholäther unlöslichen Hexanitrates mit Collodionpyroxylin (Penta- und Tetranitrat), oder mangelhafte Nitrirung des Productes, theils legte man der Gewichtszunahme der Cellulose beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure eine zu grosse Beweiskraft zu[1]). Die „Pentanitrocellulose“ soll nach diesen Ansichten in Aetheralkohol unlöslich sein.

Das eigentliche Cellulosepentanitrat, dessen Entstehen der Verfasser häufig beobachtete, hat andere Eigenschaft; es unterscheidet sich von dem Hexanitrat durch seine Löslichkeit in Aetheralkohol.

Cellulosepentanitrat entsteht immer beim Behandeln mit Baumwolle mit stark concentrirten Säuregemischen und bei niedriger Temperatur; ein bedeutender Schwefelsäurezusatz zur Salpetersäure (von mindestens gleichem Volumen) befördert die Entstehung der genannten Verbindung. Auf diese Weise entsteht das Pentanitrat niemals rein, sondern entweder mit Hexanitrat gemengt (dann waren die Säuren zu concentrirt; das Pyroxylin ist dann partiell in Aetheralkohol unlöslich) oder mit Tetranitrat verunreinigt (dann ist das Pyroxylin mit zu verdünnten Säuren dargestellt und in Aetheralkohol völlig löslich). Bei seiner mehrere hundert einzelne Experimente umfassenden Versuchsreihe über die Bildung der Nitrate der Cellulose erhielt Verfasser häufig pentanitrathaltige Cellulosen:

1. Das nach obiger Vorschrift hergestellte Hexanitrat gibt an Aetheralkohol ein Pyroxylin ab, welches nach dem Fällen aus der äther-alkoholischen Lösung mit Wasser als leichte, weisse, flockige Masse erhalten wird. Es hatte den Stickstoffgehalt von 11,98 Proc., war also ein Gemenge von Pentanitrat mit Tetranitrat und zwar ungefähr zu gleichen Theilen.

2. Ein Gemenge von zwei Vol. Schwefelsäure ($d = 1,845$) mit 1 Vol. Salpetersäure ($d = 1,42$) gab bei einer anfänglichen Einwirkungstemperatur von 63 Grad C. und 15 stündiger Einwirkung des dem allmählichen Erkalten überlassenen Gemenges ein Pyroxylin, welches 12,99 Proc. Stickstoff enthielt, also als Cellulosepentanitrat anzusehen wäre. Beim Behandeln mit Aetheralkohol wurde aber ein Theil gelöst, und das Unlösliche hatte ein Gehalt von 13,86 Proc. Stickstoff, welcher dem Hexanitrat nahekommt. Durch die blosse Analyse des Rohproductes darf man sich also nicht verleiten lassen, einem Pyroxylin eine Formel zu geben. Hier lag offenbar ein Gemenge von Hexanitrat mit Penta-, ja vielleicht Tetranitrat vor.

3. Beim Digeriren von Baumwolle mit einem auf gewöhnliche Lufttemperatur abgekühlten Gemische von gleichem Volumen concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ($d = 1,40$) durch 1 bis 5 Stunden war das Pyroxylin in Aetheralkohol gänzlich löslich und hatte einen Stickstoffgehalt von 12,31 bis 12,42 Proc. Oder beim zweitägigen Digeriren von gleichem Volumen concentrirter Schwefelsäure und Salpeter-

1) In der That entspricht diese Gewichtszunahme bei der Darstellung der Schiessbaumwolle eher der Formel des Pentanitrates als der des Hexanitrates; Verf. legt diesem Umstande wenig Werth bei, da die Säuren etwas auflösen und die elementare Zusammensetzung der Schiessbaumwolle den Ausschlag gibt.



säure ($d = 1,42$) bildet sich ein in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin von 12,35 bis 11,92 Proc. Stickstoffgehalt.

Andere Collodionwollen mit 11,6 bis 12,0 Proc. Stickstoff wurden häufig erhalten; alle gaben sehr leimartige Collodien. Der zu niedrige Stickstoffgehalt rührt offenbar von einem Gehalte an Cellulosetetranitrat her, welches sich unter nahezu denselben Verhältnissen wie das Pentanitrat bildet. Etwa beigemengtes Hexanitrat ist leicht durch Digestion mit Aetheralkohol zu entfernen, wie bei der Beschreibung des Hexanitrates gezeigt wurde. Sehr schwer ist dagegen die Entfernung des Tetranitrates, welche dem Verf. trotz vielfacher Versuche nicht vollständig gelang.

Am besten geschieht die Reinigung des Pentanitrates nach der folgenden Methode, welche auf der Unlöslichkeit des Pentanitrates in sehr ätherarmem Alkohol, in welchem das Tetra- und Trinitrat löslich sind, basirt. Man begiesst das sub 3 zu Beginn beschriebene Pyroxylin mit Aether, dem sehr wenig Alkohol (nur so viel, dass das Pyroxylin sich zu lösen beginnt) zugesetzt ist. Nach einigen Tagen hatte sich eine dicke gelatinöse Masse gebildet, welche träge fliesst (Hexanitrat war nicht vorhanden, weil nichts Faseriges ungelöst blieb). Diese Lösung giesst man in einen Ueberschuss von Alkohol von 93 Grad Tr. (etwa das 3fache Vol.); es scheidet sich das Pentanitrat aus der Lösung in Form einer klaren Gallerte aus, welche nach ruhigem Stehen sich zu Boden setzt und erst beim Decantiren der Flüssigkeit sichtbar wird. Diese Masse sammelt man auf einem Leinwandfilter, wäscht mit Alkohol und legt das Filter sammt Inhalt in Wasser, um das Eintrocknen des Pentanitrates zu verhindern. Nach einigen Stunden lässt sich das Pyroxylin leicht als nicht mehr klebrige Masse entfernen; sie erscheint nach dem Trocknen gummös. Dass das Cellulosepentanitrat durch diese Operation wirklich gereinigt worden war, zeigte die Analyse. Es fanden sich 12,57 Proc Stickstoff.

Diese Methode der Fällung gelingt nur, wenn die ätherische Lösung genügend concentrirt ist und das angewendete Pyroxylin nicht zu arm an Pentanitrat ist; denn auch das Pentanitrat ist nicht ganz unlöslich in starkem Alkohol und der Verlust ist immer gross. Zu schwacher Alkohol fällt auch das Tetranitrat, eignet sich also nicht zur Trennung.

Unvollständiger gelingt die Reinigung des Tetranitrates durch Auskochen mit absolutem Alkohol (welcher ein wenig Trinitrat entzieht) und Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig.

4. Sehr rein entsteht das Cellulosepentanitrat durch Auflösen von Pyroxylin in warmer Salpetersäure und Fällung der klaren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure. Die Beobachtung, dass Schiessbaumwolle sich zwischen 80 und 90 Grad C. in concentrirter Salpetersäure löst und durch Vitriolöl in weissen amorphen Flocken gefällt wird, machte schon de Vrij[1]), ohne dass er das Product untersucht hätte.

In Aetheralkohol ist das Cellulosepentanitrat löslich, in reinem Aether ist es unlöslich, ebenso in reinem Alkohol, dagegen in Essigäther leicht löslich. Bei 100 Grad C. ballt sich das weisse Pulver zusammen. Kalte Essigsäure löst es nur wenig. Kalilauge führt es in Cellulosedinitrat über. Die ätheralkoholische Lösung gibt beim Verdunsten auf einer Glasplatte eine durchsichtige Haut. Die Ausbeute beträgt 6 bis 10 Proc. vom Gewichte des angewendeten Pyroxylins. Die Analysen zeigen deutlich, dass die Zusammensetzung des ursprünglich angewendeten Pyroxylins sich durch das Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure geändert hat, nämlich dass der Stickstoffgehalt gestiegen ist: das hauptsächlich Tetranitrat enthaltende Pyroxylin

1) Compt. rend. Bd. 24, S. 19. Gmelin. Bd. 7, Abth. 1, S. 623.

geht in Pentanitrat über. Auffallend ist die Erscheinung, dass auf diese Weise als salpetersäurereichste Verbindung das Pentanitrat entsteht, während Hexanitrat zu erwarten war, denn in dem genannten Gemische geht reine Baumwolle in Hexanitrat über.

Das nach den ersterwähnten Methoden erhaltene Pentanitrat (direct durch Nitriren von Baumwolle mit den entsprechenden Gemischen) hat die meisten Eigenschaften mit dem durch Fällen aus salpetersaurer Lösung erhaltenen gemeinsam: die Löslichkeit in Aetheralkohol, in Essigäther, Unlöslichkeit in reinem Aether und reinem Alkohol. Dagegen zeigt die ätheralkoholische Lösung des ersteren eine ausgesprochen dickere, fast leimartige Consistenz, während die letztere dünnflüssig ist und sich auch mit ätherärmeren Gemischen als erstere herstellen lässt.

Die beschriebene Verbindung ist das wirkliche Cellulosepentanitrat, welches nicht als ein mit Hexanitrat verunreinigtes Tetranitrat betrachtet werden darf, weil die völlige Löslichkeit in Aetheralkohol gegen die Anwesenheit des in diesem Lösungsmittel unlöslichen Hexanitrates spricht.

Cellulosetetranitrat, $C_{12} H_{16} O_6 (NO_3)_4$ und Cellulosetrinitrat oder eigentliche Collodionwolle oder Collodionpyroxylin $C_{12} H_{17} O_7 (NO_3)_3$, bilden sich bei der Darstellung von Collodionwolle immer nebeneinander, vorausgesetzt, dass die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm waren. Diese Zusammensetzungen haben die Collodionwollen von S. 178. Andere Beispiele sind:

1. Das durch Behandeln von Baumwolle mit einem Gemenge von 1 Vol. Schwefelsäure ($d = 1,845$) und 1 Vol. Salpetersäure ($d = 1,38$) bei 65 Grad C. durch 5 bis 10 Minuten entstehende Pyroxylin nähert sich also dem Tetranitrat; jedoch ist die Verbindung nicht ganz rein. Sie ist in Aetheralkohol vollständig löslich.

2. Ein Gemenge von gleichen Volumen Schwefelsäure ($d = 1,845$) und Salpetersäure ($d = 1,40$) gab bei 80 Gad C. durch 15 Minuten langes Behandeln von Baumwolle ein ähnlich zusammengesetztes Pyroxylin.

Hierher gehört auch die Schering'sche Collodionwolle, welche die Zusammensetzung des Tetranitrates hat.

3. Ein Gemenge von 80 ccm Salpetersäure ($d = 1,38$ bis $1,39$) und 100 ccm Schwefelsäure ($d = 1,845$) gibt bei 65 bis 70 Grad C. ein kurzfaseriges Pyroxylin. Wendet man zu viel Baumwolle an, so wird sie zerstört. Einwirkung 5 bis 10 Minuten. Das Product enthält 10,12 Proc. Stickstoff, ist also ein Gemenge von Tetranitrat mit viel Trinitrat.

Die Trennung des Tetranitrates und Trinitrates gelang dem Verfasser nicht, obschon sie in ihrem Verhalten eine merkliche Verschiedenheit zeigen. Das Tetranitrat (richtiger gesagt, die an Tetranitrat reichen Collodionwollen) sind in reinem Aether und reinem Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), dagegen leicht löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol, Essigsäure und Aether. In kaltem Eisessig ist es kaum, in kochendem langsam löslich. Das Trinitrat (d. h. die an diesem reichen Gemische) werden von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmählich aufgelöst; ein grosser Aetherüberschuss fällt die concentrirte alkoholätherische Lösung milchig. Es ist in Essigäther, Holzgeist, kochendem Eisessig leicht löslich.

Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht sowohl Tetranitrat wie Trinitrat in Penta- und Hexanitrat über, Kalilauge und Aetzammoniak verwandelt sie in Dinitrat; sie verhalten sich im Allgemeinen dem Hexanitrat analog.

Die beschriebene Verbindung muss das wirkliche Cellulosenitrat sein und darf nicht etwa als ein Gemenge von Tetranitrat mit Dinitrat aufgefasst werden. Das Dinitrat hat nämlich die charakteristische Eigenschaft, aus der alkoholätherischen

Lösung milchig trübe einzutrocknen und schon in ganz geringer Menge dem Tetranitrat beigemengt, die Collodionhaut trübe erscheinen zu lassen. Ist die aus irgend einem Pyroxylin erhaltene Collodionhaut (auf Glas) klar und blank, so kann Dinitrat — auch nicht in kleinen Mengen — vorhanden sein, wovon sich Verf. durch directe Versuche mit reinem Dinitrat überzeugte. Der sich der Zusammensetzung des Trinitrates nähernde Stickstoffgehalt kann also nicht einer Beimengung von Dinitrat zugeschrieben, sondern muss auf die Anwesenheit des Cellulosetrinitrates zurückgeführt werden. Die Annahme der Existenz dieser Verbindung hält Verf. also für begründet. wenn ihm auch die Darstellung der reinen Substanz bis jetzt nicht gelang.

Cellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$, entsteht immer als letztes Product der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die anderen Cellulosenitrate, ausserdem bei der Einwirkung von sehr verdünnter und heisser Salpetersäure-Schwefelsäure auf Cellulose, wenn das Pyroxylin schon unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von rothen Dämpfen sich zu lösen beginnt.

Wird eine Lösung von Pyroxylin in Aetheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dasselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmählich in Trinitrat und schliesslich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgibt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird. organische Säuren bildet und verharzt.

Diese Reaction kann in folgender Weise durchgeführt werden:

Das Collodion wird mit concentrirter wässeriger Kalilauge geschüttelt; nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzt sich eine dunkle theerartige alkalische Flüssigkeit am Boden ab. Die ätheralkoholische Lösung enthält nichts durch Wasser Fällbares mehr. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure schwach angesäuert: es scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, welchen Verf. durch Lösen in Alkoholäther reinigte und in Form eines gelblich-weissen leichten Pulvers erhielt. Es enthielt 7,05 Proc. Stickstoff.

Besser ist es, das Kali in alkoholischer Lösung dem Collodion zuzusetzen, nach etwa einer Stunde das dünnflüssig gewordene Collodion mit wenig Wasser zu versetzen und aus dieser wässerigen alkalischen Lösung wie oben durch Essigsäure das Cellulosedinitrat auszuscheiden. Es bildet sich hierbei weniger von den theerigen Nebenproducten.

Die Analyse des zerriebenen und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Cellulosedinitrates ergab, dass es Cellulosedinitrat ist.

Das Cellulosedinitrat ist je nach der Darstellung ein gelbliches Gummi oder ein flockiges Pulver. Es ist (wie alle gefällten Pyroxyline) nur schwer entzündlich und verpufft bei 175 Grad C. Es ist in Alkoholäther, absolutem Alkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton leicht, sehr schwer in reinem Aether löslich. In ätheralkoholischer Kalilauge ist es löslich, ebenso in wässeriger Lauge (nach oben erwähnter Methode aus kalischem Collodion gefällt) und aus diesen Lösungen nur durch Säuren fällbar. Jedesmal wird ein grosser Theil des Dinitrates beim Lösen in Kalilauge zerstört und geht in eine braunschwarze gummöse Masse über. Charakteristisch ist das Verhalten der ätheralkoholischen Lösung, welche auf einer Glasplatte verdunstet, eine opake, milchigtrübe, mürbe Collodionhaut hinterlässt; auch gutes Collodion erhält durch eine kleine Beimischung von Dinitrat dieselbe Eigenschaft.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Collodionwolle in etwas wasserhaltigem Alkoholäther allmählich das Cellulosedinitrat entsteht, hat Wolfram nachgewiesen.

Verfasser fand, dass festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat mit Collodion geschüttelt, in einigen Tagen salpetersaures Kali und Cellulosedinitrat bildet, welches sich merkwürdigerweise ebenfalls mit dem am Boden der Flasche befindlichen Kalium- oder Natriumcarbonat verbindet, so dass der Aetheralkohol kein Pyroxylin mehr enthält. Essigsäure fällt aus der wässerigen Pottaschelösung flockiges Cellulosedinitrat von den erwähnten Eigenschaften.

Augenscheinlich existiren Verbindungen von Cellulosedinitrat mit Alkalien, welche in Aetheralkohol unlöslich, in Wasser löslich sind, und durch Säuren, unter Fällung von Dinitrat zersetzt werden.

Jodkalium, Jodammonium und die meisten anderen Jodide zersetzen sich beim monatelangen Einfluss auf Collodion (in Form von sogen. „Negativcollodion"), indem sie in Wechselwirkung mit dem Pyroxylin treten, das letztere unter Entziehung von Salpetersäure allmählich zersetzen, indem aus sie dem Cellulosetetranitrat niedrigere Producte (Tri- und Dinitrat) bilden, wobei das Collodion dünnflüssig wird, mürbe Schichten gibt, während gleichzeitig in dem Masse Jod frei wird, als das Alkali sich mit der vom Pyroxylin abgespaltenen Salpetersäure verbindet; gleichzeitig ändern sich dann die photographischen Eigenschaften (s. S. 221).

ZWÖLFTES CAPITEL.

SORTEN DES PHOTOGRAPHISCHEN PYROXYLINS.

I. Darstellung des Pyroxylins.

Die Darstellung von Collodionwolle erfolgt selten im Kleinbetriebe, sondern wird in grossem Massstabe in Fabriken erzeugt. In der That ist die Selbstbereitung von Collodionwolle für den Ungeübten eine schwierige, ja gefährliche Sache und der Photograph thut besser, fertiges Pyroxylin oder Collodion zu kaufen.

Im Nachfolgenden soll die Darstellungsweise photographisch brauchbaren Pyroxylins beschrieben werden und zwar auf Grund der Erfahrungen des Verfassers, welcher eingehende Versuche hierüber angestellt und beschrieben hat.

1. Ueber die Darstellung der Collodionwolle mittels Salpeter und Schwefelsäure macht J. M. Eder (Phot. Corresp. 1887. S. 108 und 240) folgende Mittheilungen:

„Die Darstellung von Collodionwolle, welche in Alkoholäther gut löslich ist und photographischen Zwecken gut entspricht, wird gegenwärtig wenig ausgeübt. Neben vielen guten Vorschriften hierzu, cursiren auch viele schlechte, so dass selbst für den Fachmann die Orientirung schwierig ist. Ich befasste mich schon vor ungefähr acht Jahren eingehend mit diesem Gegenstande und veröffentlichte hierüber eine Abhandlung in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien (1879, II. Abth., Märzheft), sowie ich auch in meinem „Ausführlichen Handbuche der Photographie“, 1885, Bd. 2, andere meiner Befunde veröffentlichte. Kürzlich brachte ich die von mir begonnene grosse Versuchsreihe über die Darstellung von Collodionwolle mit Salpeter und Schwefelsäure zum Abschlusse, welche auch für weitere Kreise practischer Photographen und Chemiker nützliche Behelfe bietet. Zunächst soll auf die bis jetzt noch nirgends erschöpfend behandelte Literatur über diesen Gegenstand nebst einigen meinen Versuchen entstammenden Nebenbemerkungen eingegangen und dann meine Versuche, sowie die Vorschrift, bei welcher ich stehen blieb, beschrieben werden.

In den ersten Jahren der Entdeckung des Pyroxylins arbeitete man nur mit gemischter Salpetersäure und Schwefelsäure. Im Jahre 1846 zeigten Millon und Gaudin (Compt. rend. Bd. 23, S. 980 und 1099. Auszug aus Journ. f. pract. Chem. Bd. 40, S. 418), dass man, anstatt eines Gemenges von diesen beiden Säuren, ebenso

gut ein frisch bereitetes Gemenge von Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure anwenden könne.

Livonius (N. J. Pharm. Bd. 16, S. 122) und ebenso Magnes-Lahers (N. J. Pharm. Bd. 16, S. 353) nitrirten mit einem Gemische von 20 Theilen trockenem Salpeter und 30 Th. englischer Schwefelsäure durch 5 Minuten, wobei, wie bei so vielen späteren Angaben, die Temperatur und Concentration der Säure nicht weiter berücksichtigt wurde.

Mann in St. Petersburg studirte diese Verhältnisse näher (Journ. f. pract. Chem. Bd. 59, S. 241). Er sagte zuerst, dass die Schwefelsäure, die mit dem Salpeter zusammengebracht wird, nicht höchst concentrirt sein darf. Es ist diese Angabe um so beachtenswerther, als wirklich Angaben vorliegen, die Wolle in Gemischen von trockenem Salpeter und rauchendem Vitriolöl ohne jeden Wasserzusatz zu nitriren (Mialhe N. J. Pharm. Bd. 24, S. 263). Nach Mann soll die Schwefelsäure die Dichte 1,830 — 1,835 haben. Er nahm zur Darstellung von Collodionpyroxylin 31 Th. Schwefelsäure von der Dichte 1,830 und 20 Th. Kalisalpeter, trug bei 50 Grad C. 1 g Wolle ein und liess bei einer Temperatur von 28 — 31 Grad C. etwa 24 Stunden lang stehen. Eine 10 — 20 Minuten lange Einwirkung genügt nach Mann nicht; dagegen ist eine Verlängerung der Einwirkung auf 5 bis 6 Tage nur zuträglich. Digerirte er eine Stunde beständig bei 50 Grad C., so war die Nitrirung in dieser Zeit beendigt. Auch mit einer Mischung von 33 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,80) und 10 Th. Salpeter erhielt Mann gute Collodionwolle. Die Verwendung von Natronsalpeter an Stelle des Kalisalpeters empfahl er nicht, da die Mischung in kurzer Zeit krystallisirt und die Baumwolle dann nicht leicht in ihr verarbeitet werden kann. (S. auch Martin, Handb. d. Photogr. 1857. S. 356.) Später wurden mehrfach Vorschriften zur Herstellung von Collodionpyroxylin mit Salpeter und Schwefelsäure gegeben. Namentlich das von Martin in Paris gegebene Verfahren fand Nachahmer und die Martin'sche Collodionwolle erfreut sich noch heute in Frankreich eines gewissen Ansehens. Die im Jahre 1854 gegebene Vorschrift bestand darin, dass 2 g Wolle in das Gemisch von 70 g Salpeter und 100 g Schwefelsäure getaucht wurden[1]); nähere Angaben über die Concentration der Säure, über Temperatur etc. fehlten.

Mit besonderer Vorliebe hielt man an dem alten Verhältnisse von 30 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure (Dichteangabe unbekannt) zu 20 Gewichtstheilen Salpeter fest. So lauten die Vorschriften von Soubeiron[2]), Le Gray[3]), Weingartshofer[4]), welche die Wolle nur zwei Minuten (d. i. zu kurz) im Gemische liessen; ferner von Sourisseau[5]), Beloc[6]), welch letzterer die Einwirkung auf Wolle oder Papier durch 8 — 10 Minuten andauern liess; auch Hoffmann digerirte 1 Th. Wolle durch eine Viertelstunde mit 20 Th. Salpeter und 30 Th. „concentrirter englischer" Schwefelsäure[7]). Gaudin's Vorschrift geht ebenfalls nach dieser Schablone und wurde mehrfach bis in die neuere Zeit nachgedruckt[8]); Wothly's Vorschrift für

1) Guide du Photographe, 1854, S. 31.
2) Journ. Pharm. 1848. 263. Dingler Bd. 110, S. 415.
3) Horn, Phot. Journ. (1854.) Bd. 1, S. 8.
4) Kreutzer, Jahrb. photogr. 1857. 246.
5) Horn, Phot. Journ. (1854.) I, S. 94.
6) Horn, Phot. Journ. (1856.) Bd. 7, S. 12.
7) Dingler 141, 399. Elsner, Chem. techn. Mitth. Bd. 6, S. 18.
8) Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 52.

Collodionwolle für Pannotypien[1]) ist damit identisch. Bechamp machte (1852) die schätzenswerthe Angabe, dass man bei Anwendung von 20 Th. Salpeter auf 30 Th. Schwefelsäure nur dann lösliche Collodionwolle erhält, wenn die Baumwolle in die durch die Reaction erwärmte Mischung getaucht wird, nicht wenn man vorher erkältete[2]). Löcherer empfiehlt die Temperatur von 69 Grad C. und eine Einwirkungsdauer von 8 Minuten[3]). Auch fand man bald, dass hierbei die Concentration einen Einfluss hat. Mialhe's Vorschrift[4]), durch Behandlung von Baumwolle mit 20 Th. trockenem Salpeter und 31 Th. rauchendem Vitriolöl durch 3 Minuten enthält gar kein Wasser, und soll trotzdem Collodionwolle geben, was unrichtig ist und schon vor Jahren widerlegt wurde[5]). Auch Gemische von englischer und rauchender Schwefelsäure wurden vorgeschlagen[6]), geben aber keine brauchbare Collodionwolle.

Bei allen diesen alten Angaben fehlt die nöthige Präcisirung von Concentration und Temperatur; es ist aber ein glücklicher Zufall, dass diese Einflüsse bei dem Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure weniger zur Geltung kommen als bei Benutzung von Salpetersäure. Man versuchte früher Variationen in dem relativen Verhältnisse von Salpeter und Schwefelsäure, bevor man den Einfluss des Wassergehaltes in seiner Tragweite erkannte.

Selten liess man die Menge des Salpeters über die der Schwefelsäure überwiegen. Claudet[7]) nahm 46 Th. Salpeter auf 35 Th. Schwefelsäure und tauchte $2^1/_2$ Th. Wolle durch 30 Secunden (!) ein. Lugeol empfahl dagegen auf 1 Gewichtstheil Salpeter 2 Gewichtstheile Schwefelsäure ($d = 1,845$) zu nehmen und durch $^1/_2$ — 1 Minute (?) einwirken zu lassen[8]). Aug. Vogel erhielt durch Mischen von gleichen Gewichtstheilen Salpeter und englischer Schwefelsäure und Behandlung der Wolle durch fünf Minuten mit diesem Gemische eine gut lösliche Wolle, welche ich aber für photographisches Collodion unbrauchbar halte; sehr interessant ist seine Beobachtung, dass er einmal Pyroxylin erhielt, welches ein undurchsichtiges Collodionhäutchen gab, als er eine mit viel Salpetersäure verunreinigte Schwefelsäure angewendet hatte, wogegen eine Vermehrung dieser Säure auf das Doppelte half[9]). Vogel's Gemisch enthält nach meinen Versuchen im Allgemeinen zu wenig Schwefelsäure und gibt einen zu dicken Nitrirungsbrei.

Häufig finden sich auch in den Vorschriften Zahlen, welche auf 3 Gemischtheile Schwefelsäure weniger als 2 Th. Kalisalpeter verlangen; es ist in den meisten Fällen die Abweichung gering. Godard schreibt auf 100 Gewichtstheile „rectificirter" Schwefelsäure 60 Gewichtstheile Salpeter und 4 Th. Wolle vor, welche er 7 — 8 Minuten in den Säuren lässt[10]).

---

1) Heinlein, Photographicon. (1869.) S. 6.
2) Compt rend. 1852. No. 14. Dingler Bd. 126, S. 114.
3) Buchler, Memorial. 1868. S. 10.
4) N. J. Pharm. Bd. 24, S. 263.
5) Arch. pharm. Bd. 104, S. 270.
6) Ibid. Auch Polytechn. Centralbl. 1861. S. 746. Elsner, Chem. techn. Mitth. Bd. 11, S. 46.
7) Horn, Phot. Journ (1855.) Bd. 3, S. 60.
8) Horn, Phot. Journ. (1855.) Bd. 4, S. 6.
9) N. Repert. Pharm. 1872. S. 7. Dingler Bd. 203, S. 504. Elsner, Chem. techn. Mitth. Bd. 21, S. 48.
10) Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 61.

Nach einer älteren Vorschrift, welche in der deutschen photographischen Literatur öfter wiederkehrt, empfahl Belitzki[1]) 200 g Schwefelsäure ($d = 1,84$), 100 g Salpeter und 6—8 g Wolle bei der Temperatur von 65—70 Grad C. einzutragen und liess dieselbe bei dieser Temperatur 30—45 Minuten in der Säure; bei 50 Grad C. krystallisirt das Gemenge und bei 55—60 Grad erhielt er eine schlechte Collodionwolle, während über 70 Grad C. die Wolle unter Bildung von Untersalpetersäure zerstört wurde. Er erhielt auf diese Weise eine kurzfaserige zusammengefilzte Collodionwolle, die in reinem Aether schwierig, in Alkoholäther aber leicht und reichlich löslich war. (Später gab er andere Vorschriften, s. u.)

Es ist ungemein wohlthätig, unter den früher und später gegebenen anderweitigen Vorschriften, welche zum Theile oben mitgetheilt wurden, diese eine zu finden, welche den Kernpunkt der Darstellung von Collodionwolle, Temperatur und Concentration der Säure ins Auge fasst. Trotzdem das schon 1854 geschah, wurde es dennoch nicht beherzigt und so copirte Herling zwei Jahre später die Vorschrift Belitzki's, liess aber die genauen Angaben bei Seite[2]). Ganz denselben Uebelstand habe ich an den gleichlautenden Vorschriften von Disdéri[3]) und der Wiener Hof- und Staatsdruckerei[4]) auszustellen, welche aus einer späteren Zeit als Belitzki's Arbeit stammen.

An dem Verhältnisse von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpeter hielt auch Schnauss fest, welcher bei einer Temperatur von 69—75 Grad C. und 15 Minuten langer Einwirkungsdauer arbeitete und so ein Collodion für seine Rosinen-Trockenplatten herstellte[5]).

Auch Luchs hielt sich so ziemlich an das obige Verhältniss. Er gibt an, seit Jahren ein vorzügliches Collodion durch Mischen von 40 Pfund gewöhnlicher englischer (?) Schwefelsäure, 18 Pfund gestossenen rohen (?) englischen Salpeter und 2 Pfund Baumwolle, Digestion 11 Minuten (Temperatur?), erhalten zu haben[6]).

In Liébert's „La Photographie en Amerique" (1878) findet man ein Gemenge von 225 g Kalisalpeter mit 450 ccm Schwefelsäure von der Dichte 1,86 (!!), die irrthümlich als zu hoch angegeben ist, angegeben. Es liessen sich noch mehrere Beispiele für Vorschriften zur Erzeugung der Collodionwolle anführen, ich kehre aber viel lieber zu den umsichtigen fortgesetzten Arbeiten Belitzki's, welche er 1859 veröffentlichte[7]), zurück. Er fand, dass concentrirte englische Schwefelsäure ($d = 1,845$) leicht unlösliche Wolle gibt; deshalb hatte er schon 1854 die Dichte 1,840 empfohlen. Später hatte er neuerdings den Einfluss des Wassergehaltes untersucht und liess folgende Gemische bei 60—65 Grad C. durch 5—20 Minuten einwirken:

	Gewichtstheile Salpeter	Gewichtstheile Schwefelsäure	Das Pyroxylin war:
a)	101	197 ($d = 1,842$)	langfaserig, fast unlöslich;
b)	101	105 ($d = 1,838$)	langfaserig; theilweise löslich; wenig porös;

1) Horn, Phot. Journ. (1854.) Bd. 2, S. 62.

2) Horn, Phot. Journ. (1856.) Bd. 5, S. 2.

3) L'art de la photographie (1862.). Bollmann, Monatshefte. Bd. 1, S. 117.

4) Bollmann, Monatshefte (1862.) Bd. 1, S. 189. Es wird englische, weisse, concentrirte Schwefelsäure vorgeschrieben, die Wolle in das von selbst erhitzte Gemisch getragen und 20 Minuten darin geknetet.

5) Buehler, Phot. Memorial. 1868. S. 10.

6) Dingler, Bd. 166, S. 63. Jahresber. Chemie. (1862.) S. 467.

7) Horn, Phot. Journ. (1859.) Bd. 12, S. 1.

	Gewichtstheile Salpeter	Gewichtstheile Schwefelsäure	Das Pyroxylin war:
c)	101	214 ($d = 1{,}830$)	leicht und völlig löslich, Schicht anhaftend;
d)	101	217 ($d = 1{,}823$)	
e)	101	220 ($d = 1{,}816$)	schlecht löslich;
f)	101	223 ($d = 1{,}807$)	kurzfaserig staubig, partiell unlöslich; Collodionhaut sehr mürbe; Pyroxylin brennt langsam, unvollständig ab.
g)	101	232 ($d = 1{,}783$)	

Belitzki empfahl hierauf 200 Th. Schwefelsäure ($d = 1{,}830 - 1{,}823$) und 100 Th. Salpeter auf 8—10 Th. Wolle bei 60—65 Grad C. durch 10—12 Minuten wirken zu lassen [1]).

Zu viel Schwefelsäure fand er schädlich, weil sie die Wolle auflöst. Unter 60 Grad C. ist die Mischung nicht flüssig genug, was eine unvollständige Nitrirung zur Folge hat; über 70 Grad C. erfolgt Zerstörung. Im Jahre 1886 veröffentlichte Belitzki seine auf die neuesten Versuche begründete Vorschrift [2]), nämlich 100 g Salpeter, 200 g Schwefelsäure von der Dichte 1,8255 und 8 g Wolle (Temperatur 50 Grad R., Einwirkungsdauer 10 Minuten).

Der Vortheil, welcher erwächst, wenn man dem Gemische von Salpeter und Schwefelsäure Wasser zusetzt, bewog die meisten diesbezüglichen Autoritäten, von der Anwendung des concentrirten Schwefelsäurehydrates und ganz trockenen Salpeters Umgang zu nehmen.

Hadow mischte 5 Th. Salpeter, 1 Th. Wasser und 10 Th. Schwefelsäure (jedenfalls $d = 1{,}845$) und bemerkte, dass er dieses Verhältniss für besser hält als 2 Th. Salpeter auf 3 Th. Schwefelsäure [3]).

Danneberger [4]) erklärte das Nordhäuseröl für zu stark für die Herstellung von Collodionwolle, namentlich wenn der Salpeter getrocknet ist; das Product ist oft unlöslich in Aetheralkohol. Besser sei englische Schwefelsäure von der Dichte 1,839.

Original-Vorschriften stammen von Kleffel, Hardwich und Duchochois.

Kleffel empfahl früher [5]) 5 Gewichtstheile Salpeter, 1 Gewichtstheil Wasser und 10 Gewichtstheile (gewogen) Schwefelsäure ($d = 1{,}836$), worin Baumwolle zur Genüge eingetragen und 10 Minuten (Temperatur?) digerirt wird. In neuerer Zeit schreibt er 100 g Salpeter, 15 g Wasser und 325 g Schwefelsäure ($d = 1{,}800$) vor; die anderen Angaben sind den früheren gegenüber nicht verändert. Es ist bemerkenswerth, dass Kleffel diese Methode für nicht so gut, als die ebenfalls von ihm gegebene mit Salpetersäure und Schwefelsäure hält.

Eine andere, vielfach nachgedruckte Vorschrift gab Hardwich [6]). Der pulverisirte reine Salpeter wird auf einer heissen Metallplatte oder in einem über die Temperatur des kochenden Wassers erhitzten Ofen getrocknet.

---

1) In Heinlein's Photographicon (1864.) 6, ist diese Vorschrift ohne Angabe des Autors abgedruckt.

2) Deutsche Photographen-Zeitung 1886. S. 277. Eder's Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für 1887. S. 346.

3) Horn, Phot. Journ. (1858. Bd. 9, S. 1).

4) Aus „Bemerkungen über die neue Pharmacopöa Hessiae“. Photogr. Monatshefte 1861. Bd. 1, S. 181, 318.

5) Handb. d. Photogr. (1868.) S. 106.

6) Hardwich's Manuel d. photogr. Chemie. (1863.) S. 268.

Auf 35 g Salpeter werden 60 ccm englische Schwefelsäure ($d = 1{,}845$[1]) und 10 ccm Wasser genommen und 1,2 g Wolle eingetragen. Das Eintauchen der Wolle geschieht bei 63—66 Grad C.; die Einwirkung dauert 10 Minuten. Dann wird das Ganze in kaltes Wasser gegossen und gewaschen.

Auch Hardwich sagt ähnlich wie Kleffel u. A., dass die Nitrirung mit Salpeter und Schwefelsäure sich weniger zu einer fabriksmässigen Darstellung von Collodionwolle eignet als das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Diese Ansicht findet man in Büchern aller Art sehr verbreitet und ist, wie ich vermuthe, auf Hardwich, dessen Angaben über Pyroxylin im Allgemeinen mit Recht ein grosses Ansehen geniessen, zurückzuführen. Es ist allerdings richtig, dass man mit der Vorschrift, welche Hardwich gab, im grossen Massstabe schwerlich Collodionwolle erzeugen kann. In Monckhoven's ähnlicher Vorschrift, welche aus 800 ccm Schwefelsäure, 500 g Salpeter und 20—50 ccm Wasser besteht, ist die Wassermenge dagegen geringer.

Duchochois[2]) mischt in einer auf 49 Grad C. erwärmten Reibschale 454 g getrockneten Salpeter, 47 ccm Wasser und 737 ccm Schwefelsäure von 66 Grad B. Es wird Baumwolle, soviel als sich untertauchen lässt, eingetragen und nicht unter 60 bis 65 Grad C. durch 12 Minuten in dem Gemische gelassen, dann gewaschen. Diese Methode nähert sich den beiden vorhin erwähnten und gibt, ebenso wie diese, brauchbare Collodionwolle. Bevor ich meine eigenen Untersuchungen mittheile, will ich noch auf die Versuche Dr. Wolfram's hinweisen, welche in Dingler's Polytechnischem Journal (1878. Bd. 230, S. 45) publicirt wurden und eine grössere Anzahl von Versuchen in sich schliessen, welche leider nur in kleinem Massstabe angestellt wurden, wobei der Verlauf der Reaction ein ganz anderer als bei Anwendung grösserer Massen ist.

Mit der Beschreibung dieser Versuche ist das Wichtigste erwähnt, was zur Kenntniss der Darstellung des Pyroxylins mit Kalisalpeter und Schwefelsäure unternommen wurde (Details s. u.).

An Stelle des Kaliumnitrates wurde wiederholt das Natriumnitrat versucht, weil letzteres billiger als ersteres ist. Wie erwähnt, hatte sich schon Mann damit beschäftigt, fand aber mit der Verwendung des Natronsalzes manche Nachtheile verknüpft. Da der Hauptübelstand in dem raschen Erstarren des Gemisches lag, so schlug Loporti aus Roanne[3]) vor, dem Gemenge von Natronsalpeter (100 Th.) und Schwefelsäure (300 Th. von 66 Grad B.) Salpetersäure (100 Th. von 40 Grad B.) zuzusetzen; die Methode ist aber complicirter als die ohne Salpetersäure, ohne etwas Besseres zu leisten.

Ausserdem verwerfe ich den Natronsalpeter, weil er zu hygroskopisch ist und das Misslingen der Operation bekanntlich durch geringe Differenzen im Wassergehalte bedingt wird.

Unpractisch, weil unnützerweise complicirt, sind jene Methoden, bei denen gleichzeitig mit Kalisalpeter, Salpetersäure und Schwefelsäure gearbeitet wird. So nahm Davis[4]) $3^3/_4$ g trockenen Kalisalpeter, $10^1/_2$ ccm Wasser, $4^1/_2$ ccm Salpeter-

1) In Abney's „Emulsionsprocess" 1878, S. 22, findet sich, wahrscheinlich irrthümlich, dieselbe Vorschrift mit $d = 1{,}842$ angegeben.

2) Diese Vorschrift gilt fürs nasse Verfahren; für das trockene nahm er Salpetersäure und Schwefelsäure (Phot. Corresp. 1874. Bd. 11, S. 72).

3) Horn, Phot. Journ. (1859.) Bd. 12, S. 60.

4) Vorgelegt d. London Phot. Soc. 13. Febr. 1862. Bollmann, Monatshefte. 1862. 72 und 598.

säure ($d = 1{,}42$), $8^1/_2$ ccm Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) und liess das Gemisch bei 66 Grad C. durch 10 Minuten auf die Wolle einwirken. Nach einer anderen Methode [1]) besteht das Gemisch aus 100 Gewichstheilen Salpeter (bei 100 Grad C. getrocknet), 100 Salpetersäure (40 Grad B.) und 300 Schwefelsäure (66 Grad B.).

Nach derartigen Vorschriften, bei welchen neben Kalisalpeter auch Salpetersäure angewendet wird, ist allerdings die Dünnflüssigkeit des Gemisches grösser, als wenn Kalisalpeter allein mit Schwefelsäure gemischt wird. Aber gleichzeitig muss man die beiden Hauptübelstände bei der Benützung der Salpetersäure mit in den Kauf nehmen, welche eben entscheidend sind für die schwierige Nitrirung mit Salpetersäure und Schwefelsäure, nämlich die Nothwendigkeit, nicht nur die Dichte der Schwefelsäure, sondern auch die der Salpetersäure bestimmen zu müssen, und dazu kommt die Schwierigkeit, beim Arbeiten im Grossen das Auftreten von salpetrigen Dämpfen zu hindern.

Ich will jetzt zur Beschreibung meiner speciellen Versuche übergehen.

Die verwendete Baumwolle soll rein sein (sogenannte gereinigte Verbandbaumwolle, welche frei von Carbolsäure etc. sein muss), die Schwefelsäure soll reines Monohydrat (chemisch reine englische Schwefelsäure sein; der Salpeter wird in Form von Salpetermehl verwendet; er soll rein (frei von Chloriden) sein und vor der Verwendung an einem warmen Orte getrocknet und erst nach dem Abkühlen verwendet werden. Es wurde stets so viel Baumwolle verwendet, als in das Nitrirungsgemisch untergetaucht werden konnte. Die Versuche sind der leichteren Uebersichtlichkeit halber tabellarisch geordnet (s. S. 186 bis 188).

Je eingehender man sich mit dem Studium der Darstellung von Collodionwolle befasst, desto schwieriger ist die Wahl einer bestimmten Methode. Wie die Tabelle meiner Versuche zeigt, finden sich verschiedene geeignete Nitrirungsmischungen, welche gute photographische Collodionwolle geben.

Vor Allem muss ich hervorheben, dass dieselben Mischungsverhältnisse zwischen Salpeter und Schwefelsäure ganz verschiedenartige Collodionwollen liefern, wenn bei der Darstellung grosse oder kleine Massen verwendet werden, z. B. kann ein Quantum von 100—200 g Nitrirungsgemisch ganz brauchbare Collodionwolle liefern, während 1 kg desselben Gemisches (bei derselben Temperatur) eine kurzfaserige, zerfressene Collodionwolle liefert oder sogar die Wolle gänzlich beim Nitriren zerstört wird. Aus diesem Grunde ist das Studium der günstigsten Nitrirungsbedingungen ein sehr umständliches und zeitraubendes.

Nach meiner Ansicht ist es nicht zweckmässig, geringere Mengen als 30—50 g Collodionwolle auf einmal herzustellen, da es sich sonst der Mühe nicht lohnt.

Gute Resultate lieferte die Methode No. 33, 34, 35 und 39, worin das Verhältniss von 1000 ccm Schwefelsäure auf 900 g Salpeter nebst einer gewissen Menge von Wasser festgehalten ist; ferner No. 41 und 42, worin auf 1000 ccm Schwefelsäure nur 600 g Salpeter nebst etwas Wasser genommen werden. Vielleicht zieht ein Practiker die erste, ein anderer die letztere Methode vor.

Ich benutzte mit Vorliebe die Methode No. 41 und 42. Im Nachstehenden will ich den Vorgang etwas näher beschreiben.

Die Baumwolle muss (wie oben erwähnt) rein, weiss und entfettet sein (sogenannte Verband-Baumwolle).

---

1) Bollmann, Monatshefte. 1862. 112.

Die Schwefelsäure soll reines, farbloses Hydrat von der Formel H_2SO_4 sein, d. i. reine, concentrirte Schwefelsäure von 66 Grad B.

Als Gefäss zur Nitrirung benutzte ich am liebsten eine möglichst tiefe (nicht flache) Porzellanschale, welche auf einen Strohkranz gestellt wird. (Gefässe, deren Durchmesser geringer als die Höhe ist, wie solche Hardwich vorschreibt, fand ich nicht zweckmässig, weil das Umkneten nur schwierig möglich ist.) Glasgefässe beim Nitriren verwerfe ich ganz, namentlich beim Arbeiten im grösseren Massstabe.

In die Schale werden 600 g Salpeter und 30 ccm Wasser gegeben, 1000 ccm (= 1 Liter) concentrirte englische chemisch reine Schwefelsäure darüber gegossen und mit einem sehr starken Glasstabe umgerührt, bis der Salpeter aufgelöst ist oder wenigstens die Salzklumpen gut vertheilt sind. Die Temperatur steigt auf 60 bis 64 Grad C. Man taucht nun in kleinen Partien (zu 5 — 8 g), aber möglichst rasch, 30 g Baumwolle[1]) hinein, wobei ein Gehilfe mittels zwei Glasstäben jede Partie sofort untertaucht und die Masse stets mischt und durchknetet und die Luft aus der Wolle möglichst herauspresst; die Nachhilfe mit einem Porcellanpistill ist nützlich.

Beim Eintauchen einer jeden neuen Partie von Wolle muss man bestrebt sein, die Wolle gleich mit möglichst viel Säure zusammenzubringen; für den Moment des Eintauchens wird deshalb die bereits eingetauchte Wolle mit Hilfe der Glasstäbe bei Seite geschoben und in den frei gewordenen Raum die neue Partie eingetaucht. Man beeile sich, das Eintragen der Wolle in die Säure möglichst rasch zu vollenden, damit die Collodionwolle gleichmässig nitrirt wird.

Ist einmal die Baumwolle glücklich eingetragen, so bearbeitet man sie noch so lange mit den Glasstäben unter häufigem Wenden, Drehen und Kneten, bis die anfangs auftretende, schwach gelbliche Färbung der Baumwollfasern im Innern der Wollbauschen in der ganzen Masse verschwunden oder gleichmässig vertheilt ist. Man achte sorgsam, dass einzelne Partien von Wolle nicht längere Zeit aus der Säure hervorragen, weil dieselben leicht zerstört werden und die Zersetzung der ganzen Masse unter Entstehung rother Dämpfe veranlassen können[2]).

Nach zehn Minuten (gerechnet nach dem Eintauchen der Wolle in das Gemisch) ist die Nitrirung beendigt. Diese Zeitdauer kann jedoch schwanken je nach der Verdünnung und Temperatur der Säuren, sowie nach der Quantität der eingetragenen Baumwolle. In concentrirteren Gemischen kann das Nitriren stets etwas länger dauern. Auch in dem vorgeschriebenen Gemische habe ich mit Vortheil oft 15 Minuten lang die Wolle nitrirt.

Nach fünf Minuten ist die Wolle schon in Pyroxylin übergeführt; sie würde sich in Alkoholäther lösen, aber ein dickflüssigeres Collodion geben, das weniger gut am Glase haftet. Die Faser wird nach zehn Minuten geschmeidiger, was man beim Umrühren mit den Glasstäbchen ganz gut merkt. Die richtig nitrirte Wolle lässt sich

---

1) Nimmt man 40 g Baumwolle auf dasselbe Quantum Nitrirungsgemisch, so wird die resultirende Collodionwolle mürber und kurzfaserig, und das daraus dargestellte Collodion gibt mürbere Schichten.

3) Sobald die Masse anfängt, röthliche Gasblasen zu entwickeln, knete man dieselbe tüchtig durch; oft wird dann die begonnene Zersetzung sistirt. Ist die Säure aber zu wasserhaltig, so erfolgt allmählich stärker werdende Entwickelung gelbrother Dämpfe und die Wolle löst sich auf. Man bringe dann die Wolle schleunig in viel Wasser und beendige die Nitrirung; dieses Stadium ist wegen eventuellen massenhaften Auftretens von Untersalpetersäure gefährlich; eine Explosion hierbei habe ich niemals beobachtet.

No.	Schwefelsäure $d = 1{,}845$	Trockener Kalisalpeter	Wasser	Temperatur in Celsius-Graden	Dauer der Einwirkung	Löslichkeit in Alkoholäther (1 : 1)	Beschaffenheit der Pyroxylinfaser	Consistenz des Collodions	Beschaffenheit des Collodionhäutchens	Sonstige Bemerkungen
	ccm	g	ccm		Min.					
1	100	160	—	70	10	unlöslich	fest	—	—	Das Nitrirungsgemisch bildet einen dicken Brei. Das Pyroxylin verbrennt langsam, hinterlässt einen kohligen Rückstand.
2	100	80	—	50	5	löslich	dto.	dick	häutig	Nitrirungsgemisch: fast klare Lösung; Pyroxylin verbrennt langsam, etwas kohliger Rückstand.
3	100	100	—	55	7	ganz, aber langsam löslich	dto.	dick, leimig	dto.	Pyroxylin brennt langsam ab; für Photographie unbrauchbar.
4	100	120	—	55	6	besser als vorige löslich	dto.	ziemlich dick	dto.	Nitrirungsgemisch ölig; beginnt bei 40 Grad C. zu krystallisiren. Pyroxylin brennt rascher als No. 3 ab.
5	100	100	—	70	30	völlig löslich	etwas mürbe	dto.	dto.	Brauchbare Collodionwolle.
6	100	100	10	65	20	unlöslich	sehr mürbe	—	—	Das dünne Nitrirungsgemisch wird bei 46 Grad dicklich. Das Pyroxylin ist in den Säuren schleimig geworden.
7	100	180	8	60	10	ganz und rasch löslich	ziemlich fest	mässig dünn	nicht sehr häutig	Nitrirungsgemisch dünn, gut zu handhaben; Pyroxylin auch in alkoholreichen Gemischen gut löslich.
8	100	60	6	60	10	rasch und völlig löslich	fester als vorige	dto.	dto.	Nitrirungsgemisch durchdringt vermöge seiner Dünnheit leicht die Wolle; wird bei 50 Grad dick.
9	100	40	4	60	15	dto.	kurzfaserig, ziemlich zerreisslich	dünn	mürbe	Das Nitrirungsgemisch wird bei 40 Grad noch nicht dick.
10	100	20	2	60	—	—	—	—	—	Die Wolle bräunt sich nach dem Eintragen, zerfällt und wird zu Brei zerfressen. Das Product ist in Aetheralkohol fast unlöslich; das Gemisch enthielt zu viel Schwefelsäure.
11	100	100	20	60	—	—	—	—	—	Die Wolle wird gelb und zerstört; trotzdem fast unlöslich in Alkoholäther; zu viel Wasser und zu wenig Schwefelsäure.

12	100	60	12	62	10	leicht und völlig löslich	leicht zerreisslich	ziemlich dünn	nicht häutig	[illegible]
13	100	80	16	67	3	wenig löslich	sehr angegriffen	—	—	Die Mischung ist zu verdünnt.
14	100	40	8	61	5	völlig löslich	kurzfaserig, mürbe	dünn	sehr mürbe, schwach milchig	Das Nitrirungsgemisch bleibt bei 48 Grad noch flüssig; die Collodionschicht ist ein wenig milchig.
15	100	60	18	63	—	—	—	—	—	Die Wolle löst sich im Nitrirungsgemische ganz auf, ohne aber rothe Dämpfe auszustossen.
16	100	40	12	61	10	—	—	—	—	Wie das Vorige.
17	100	20	6	53	—	—	—	—	—	Wie das Vorige und wie No. 15.
18	100	60	10	60	10	ganz löslich	mürbe und ziemlich kurzfaserig	dünn	mürbe	Dieses Collodion ist ganz gut brauchbar.
19	100	40	6	56	10	völlig löslich	ziemlich zerreisslich	normal	nicht sehr häutig	Das Nitrirungsgemisch krystallisirt erst bei 42 Grad C.; Collodion gut brauchbar.
20	100	60	10	65	8	zum grösseren Theile löslich	ziemlich fest	dicklich	zäh	Nitrirungsgemisch klar.
21	100	60	5	67	10	grösstentheils unlöslich	dto.	—	—	Die Faser des Pyroxylins ist fester als bei No. 20.
22	100	80	5	69	15	langsam, aber völlig löslich	dto.	ziemlich dick	zäh	Nitrirungsgemisch erstarrt bei 45 Grad C. noch nicht; Pyroxylin verbrennt rasch.
23	100	80	10	68	15	etwas rascher löslich	dto.	dto.	dto.	Mischungstemperatur 84 Grad C.; Pyroxylin verbrennt rasch; verhält sich sonst ähnlich wie No. 22.
24	100	80	15	69	14	leicht und völlig löslich	dto.	etwas dick.	ziemlich fest	Gutes Collodion-Pyroxylin; brennt ziemlich rasch ab.

Ad No. 5. Bei der Mischung steigt die Temperatur nur auf 55 Grad, deshalb wurde künstlich auf 70 Grad erwärmt.
Ad 8. Die Mischungstemperatur ist nur 42 Grad C.
Ad 9. Die Mischungstemperatur ist 48 Grad C.
Ad 10. Mischungstemperatur 42 Grad C.
Ad 11. Mischungstemperatur 79 Grad C.
Ad 22. Temperatur nach dem Mischen 74 Grad C. Das Pyroxylin löst sich langsam in Alkoholäther, indem es sich zerfasert und die Fasern sich lösen, ohne zuvor aufzuquellen.
Ad 24. Mischungstemperatur 90 Grad C.
Ad 24 und 25. Das Pyroxylin löst sich in Alkoholäther rasch auf; zuvor schwillt es zu einer gelatinösen Masse auf. Unterschied von 22.
Ad 24 und 25. Brennen deutlich langsamer ab als No. 22 und 23, und lassen ein wenig kohligen Rückstand.

No.	Schwefelsäure $d = 1{,}845$ ccm	Trockener Kalisalpeter g	Wasser ccm	Temperatur in Celsius-Graden	Dauer der Einwirkung Min.	Löslichkeit in Alkoholäther (1 : 1)	Beschaffenheit der Pyroxylinfaser	Consistenz des Collodions	Beschaffenheit des Collodionhäutchens	Sonstige Bemerkungen
25	100	80	20	63	15	leicht und völlig löslich	ziemlich fest	etwas dick	ziemlich fest	Gutes Collodion-Pyroxylin; Collodion dünnflüssiger als No. 24; verbrennt ziemlich langsam.
26	100	80	25	67	15	—	—	—	—	Die Wolle löst sich partiell auf; rothe Dämpfe, Faser zerfressen.
27	100	60	20	67	15	sehr rasch und völlig löslich	mürbe	ziemlich dünn	mürbe	Nitrirungsgemisch: Ganz klare Lösung; Ausbeute gering, da die Wolle stark angegriffen.
28 {	100	70	20	68	15	rasch und völlig löslich	ziemlich fest	dto.	dto.	Gutes Collodion-Pyroxylin, aber in grösserem Massstabe (mit $^1/_2$ Liter Schwefelsäure) unausführbar. Zerstörung der Wolle, von welcher wenig kurzfaseriges Pyroxylin übrig bleibt.
	500	350	100	65	15					
29	100	70	15	63	15	dto.	fest	dto.	ziemlich fest	
30	500	500	50	65	15	löslich	dto.	ziemlich dick	häutig	Faser sehr fest; verbrennt rasch und heftig; Collodion zu dickflüssig: gut als pharmaceutisches Pyroxylin.
31	500	500	75	65	10	dto.	dto.	dto.	dto.	Faser weniger fest als voriges; verbrennt langsam; Collodion etwas zu dickflüssig (gut als pharmaceutisches Pyroxylin); das 4 proc. Collodion unbrauchbar.
32	500	500	100	65	15	löslich bis auf Fasern	dto.	normal	dto.	Faser nicht stark angegriffen; Gemisch lässt sich schwer bearbeiten, weil es bei 65 Grad schon ziemlich dick; deshalb Nitrirungsgemisch nicht ganz eingedrungen; gute Collodionwolle; das 4 proc. Collodion brauchbar.
33	500	450	100	65	15	leicht löslich	dto.	nicht dick	nicht sehr häutig	Faser weniger fest als vorige, aber im Gemische ziemlich angegriffen; die Bereitung dürfte in noch grösserem Massstabe vielleicht Schwierigkeiten bereiten; das 4 proc. Collodion noch gut [illegible]

34	1000	900	180	65	15	leicht und völlig löslich	fest	etwas dick	etwas mürbe	Mischungstemperatur 95 Grad C.; Faser ziemlich fest, langfaserig, ziemlich schwer zerreisslich; das 4proc. Collodion ist schon zu dickflüssig; Collodion für Negativverfahren gut, darf aber nur höchstens 1 Proc. Wolle enthalten.
35	1000	900	200	65	15	dto.	ziemlich fest	nicht dick	dto.	Besser als No. 34 für Collodion, weil besser fliessend: gibt fester haftende Schichten als voriges; staubt schwach beim Zerreissen.
36	500	400	100	65	15	leicht und völlig löslich	fest	etwas dick	dto.	Collodion dicker als No. 34, fest am Glase haftend. Die Faser sehr elastisch, nicht angegriffen; zum Negativcollodion etwas dickflüssig.
37	500	400	110	65	15	dto.	mürbe	dünn	mürbe	Wolle wird stark angefressen und mürbe im Gemisch; muss fleissig geknetet werden; Ausbeute gering.
38	500	400	120	65	15	leicht löslich	dto.	ziemlich dünn	ziemlich mürbe	Wolle wird grossentheils zerstört; Gemisch zu wasserreich.
39	8000	7000	1600	65	15	dto.	sehr mürbe	dünn	mürbe	Wolle sehr kurzfaserig: verliert in der Säure den Zusammenhang; beim Waschen stark zerfasert; staubt stark beim Zerzupfen; gibt eine vorzügliche Emulsionswolle und zum Trockenverfahren geeignet.
40	8000	7000	750	60	15	löslich	etwas mürbe	nicht dick	fest	Gute Collodionwolle.
41	800	500	20	58	10	leicht löslich	fest	normal	dto.	dto.
42	1000	600	30	60	15	dto.	ziemlich fest	dto.	dto.	dto.

Ad 26. Mischungstemperatur 96 Grad C.

Ad 27. Mischungstemperatur 96 Grad C. Pyroxylin quillt in Alkoholäther auf und löst sich rasch auf.

Ad 20—27. Auf das angegebene Gemisch 4 g Wolle.

Ad 28. Auf das angegebene Quantum 5 g Wolle. Das Gemisch beginnt bei 48 Grad C. zu krystallisiren. Pyroxylin quillt vor dem Lösen auf.

Ad 30—32. Auf obiges Quantum 20 g Wolle. Mehr ist nicht gut anwendbar. Temperatur beim Mischen 82—90 Grad C.

Ad 33. Auf obiges Quantum 20 g Wolle. Mischungstemperatur 90 Grad C. Während des 15 Minuten langen Nitrirens sank die Temperatur auf 54 Grad C. Die Consistenz des Gemisches ist dünner als voriges (II, 32).

Ad 34. Auf obiges Quantum 35 g Wolle. Temperatur sank auf 57 Grad während des Nitrirens.

Ad 35. Wie No. 33, aber auf dieses Quantum 35 g Wolle. Nach dem Nitriren wog es 45 g.

Ad 37. Auf obiges Quantum 18 g Wolle.

Ad 38. Auf obiges Quantum 18 g Wolle.

Ad 40. Die Zeit der Einwirkung vom Momente des letzten Eintragens des Wollrestes gerechnet. Auf obiges Quantum 200 g Wolle. Eintragen dauert 5 Minuten, dann wurde noch 10—15 Minuten darinnen gelassen.

mit den Glasstäben noch ziemlich schwer zerreissen, sie darf jedoch nicht zu mürbe oder kurzfaserig werden; wird sie so mürbe, dass sie beim Herausheben mit den Glasstäben zerfällt, so waren die Säuren zu verdünnt und man muss die Operation sofort unterbrechen. Ist dagegen die Baumwolle scheinbar ganz unverändert, jeder eingetragene Bauschen scheinbar intact und fest, die Faser nicht geschmeidig, so muss man die Einwirkung der Säuren noch um einige Minuten (bis 15 Minuten) verlängern oder bei einem zweiten Versuche mehr Wasser (z. B. 40 bis 50 ccm) zusetzen.

Nach beendigtem Nitriren hebt man die nitrirte Wolle mittels der Glasstäbe oder Porzellanspateln heraus und wirft sie in ein unmittelbar neben der Nitrirungsschale stehendes grosses Wassergefäss (Porzellan, eventuell auch Holz, Inhalt 10 bis 30 Liter), bewegt die Wolle sofort tüchtig, indem man nach 1 — 2 Minuten die Wollballen mit der Hand ausdrückt, um die Säure rasch im Innern der Wolle zu verdünnen; diese verdünnte Säure schadet den Händen nicht. Von hier aus wird die Collodionwolle in ein anderes grosses Wassergefäss gebracht und jedesmal gut ausgedrückt.

Man wäscht durch 24 Stunden in fliessendem oder häufig gewechseltem Brunnenwasser und kann nun die Collodionwolle verwenden. Die erhaltene Collodionwolle beträgt ungefähr dasselbe Gewicht wie die angewendete Baumwolle. In der Regel erhält man aus 40 g Baumwolle über 50 g Collodionwolle. Ist die Faser sehr zäh und intact geblieben, so ist eine beträchtliche Gewichtszunahme der Wolle zu bemerken, indem die Faser die Elemente der Salpetersäure aufgenommen hat, ohne durch partielle Auflösung einen Verlust zu erleiden (z. B. können in diesem Falle 40 g Baumwolle 70 — 80 g Collodionwolle geben). Wird die Wolle beim Nitriren stark angegriffen (kurzfaserig), so tritt dagegen ein Gewichtsverlust von 5 — 15 Proc. ein.

Am besten ist es, die Collodionwolle unter Wasser aufzubewahren und nur so viel im Bedarfsfalle an der freien Luft auf Fliesspapier zu trocknen, als man zu verarbeiten beabsichtigt.

Will man die Collodionwolle in trockenem Zustande aufbewahren, so empfehle ich, dieselbe schliesslich in einem Topfe mit heissem Wasser zu waschen und in demselben freiwillig über Nacht erkalten zu lassen.

Zusatz von Soda, Pottasche, Ammoniak etc. zum Waschwasser erhöht wohl sehr die Haltbarkeit der trockenen Collodionwolle beim langen Aufbewahren, jedoch färben die alkalischen Flüssigkeiten die Collodionwolle jedesmal stark gelblich, was ihr schönes Aussehen schädigt.

Frisch bereitete Collodionwolle (auch wenn sie nur mit reinem Wasser gewaschen wurde), ist fast nie rein weiss. Man kann dieselbe leicht schneeweiss erhalten, wenn man Chlorkalk in verdünnter Salzsäure löst, filtrirt und diese stark nach Chlor riechende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und die Collodionwolle einträgt. Sie wird in einigen Augenblicken völlig gebleicht sein und hat in ihren photographischen Eigenschaften an Güte nicht verloren. Gut wirkt auch der Belitzki'sche Bleichungsprocess (Baden in 1 proc. Kaliumhypermanganat-Lösung, bis die Wolle braun wird, Waschen mit Wasser und Behandeln mit verdünnter Salzsäure).

Ich wende jedoch selten diesen Bleichungsprocess an. Sehr interessant ist die bis jetzt noch nicht beschriebene, sehr einfache Bleichung der Collodionwolle unter Wasser und im Lichte. Die unter Wasser befindliche Collodionwolle wird nämlich in zerstreutem Tageslichte (in der Nähe eines Fensters) von selbst nach mehreren Tagen oder einigen Wochen völlig weiss, und auch im Finstern verschwindet der gelbliche Farbenton des Pyroxylins nach mehreren Monaten von selbst. Die nach obigen Vorschriften dargestellte Collodionwolle zeigt ein Aussehen und Eigenschaften, welche die besten Handelssorten von Collodionwolle besitzen.

2. Die Herstellung von Collodionwolle mittels eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Nach den Versuchen des Verfassers sind für die Darstellung von Collodionwolle in grösserem Masstabe Gemische von Kalisalpeter und Schwefelsäure entschieden den Gemischen, welche aus Salpetersäure und Schwefelsäure hergestellt sind, vorzuziehen. Es ist die Zusammensetzung der käuflichen Salpetersäure weniger constant als diejenige des Kalisalpeters; ferner beeinflusst ein schwer zu vermeidender Gehalt an Untersalpetersäure das Resultat, insofern die Wolle bei Anwesenheit der letzteren stärker zerfressen und der Auflösung ausgesetzt ist.

Trotzdem wurde die Darstellung von Collodionwolle in kleinem Massstabe mittels Salpetersäure nochmals empfohlen und brauchbare Nitrirungsgemische wurden bereits oben (Seite 175) mitgetheilt.

Eine gute Vorschrift gab Hardwich (Manual der photogr. Chemie 1863, S. 272), welche in folgendem besteht:

Hardwich mischt:

Schwefelsäure von 1,845 bei 15 Grad C.	500 ccm,
Salpetersäure von 1,457 bei 15 Grad C.	170 „
Wasser[1])	140 „

Man giesse zuerst das Wasser in das Gefäss, sodann die Salpetersäure und zuletzt das Vitriolöl, mische alles gut durch Umrühren und erforsche die Temperatur. Wenn das Thermometer bis 74 oder 77 Grad C. steigt, so muss man die Säure abkühlen lassen, bis sie genau auf 66 Grad C. steht. Dann tauche man entfettete Baumwolle, wie man sie auch zu chirurgischen Zwecken benutzt, in ausgezupften Flocken von je 2 g ein, und zwar zehn solcher Portionen, also zusammen 20 g. Diese Operation mit dem Andrücken an die Wände des Gefässes wird ungefähr $1^1/_2$ Minute in Anspruch nehmen, worauf das Gefäss zugedeckt und neun Minuten stehen gelassen wird. Der Vorgang ist schon nach fünf Minuten beendigt, aber die weiteren fünf Minuten erzeugen, obgleich sie eine grössere Auflösung und daher Gewichtsverlust des Pyroxylins um 15 Procent bewirken, ein Collodion, welches nicht so leicht Structurstreifen gibt, nicht so rasch trocknet und den Entwickler nicht abstösst. Endlich nehme man das ganze Pyroxylin mit den Glasspateln heraus, drücke es, behufs der Entfernung der Säuren, möglichst stark in einer Porzellanschale aus und werfe alles zusammen in eine grosse Menge Wasser.

Eine geschickte Person wird bei dem Herausnehmen der Baumwolle aus der Säure beurtheilen können, ob der richtige Punkt getroffen wurde. Wenn beim Herausnehmen der ganzen Menge auf einmal, vermittelst der Glasstäbe, das Pyroxylin von geringer Menge und mürbe ist, so dass kleine Stücke sich ablösen und in der Säure zurückbleiben, so war die Temperatur zu hoch oder die Säuren waren zu schwach, und beim Wiederholen der Operation muss die Menge Wasser in der oben angegebenen Menge Säure um zwei oder drei Drachmen vermindert werden. Ist andrerseits die Menge des Pyroxylins bedeutend, hält es gut zusammen und zeigt kein Bestreben zum Zerreissen, so ist entweder die Temperatur um einige Grade gefallen oder man wird mit Vortheil einige ccm Wasser mehr hinzufügen.

1) Die Meisten, welche diese Vorschrift versuchten, beklagen sich darüber, dass sich die Baumwolle auflöse, wenn man nicht die Menge des Wassers etwas vermindert. Hardwich aber findet, dass er bei sorgfältiger Beachtung der Reinheit der Chemikalien immer im Stande ist, mit mehr Wasser zu arbeiten, als hier angegeben, so dass er es vorzieht, die Vorschrift stehen zu lassen.

Während das Pyroxylin ausgewaschen wird, ist die Beurtheilung seiner Qualität noch leichter; denn wenn die zehn besonderen Theile, in denen die Baumwolle ursprünglich abgewogen wurde, getrennt und gezählt werden können, so waren die Säuren vermuthlich zu stark. Ist der Beginn einer Lösung ersichtlich, d. h. sieht man hier und da etwas Baumwolle fast unverändert, den Rest aber gleichsam gebrochen und leicht zwischen den Fingern zerreissbar, so ist die Operation wahrscheinlich erfolgreich; wenn aber alles durcheinander gemischt ist und nur noch Fragmente der zehn Portionen entdeckt werden können, so waren die Säuren zu schwach, wenn nicht die Temperatur gesunken war.

Um das Pyroxylin vollkommen auszuwaschen, sind 24 Stunden erforderlich, selbst in langsam fliessendem Wasser, welches einen Theil Kreide enthält; dieser kohlensaure Kalk neutralisirt die Säure, es bilden sich Blasen von Kohlensäuregas, welche die Baumwolle an die Oberfläche des Wassers bringen und schwimmend erhalten.

Nach vollkommenem Auswaschen wird das Pyroxylin in der Hand ausgedrückt und zum Trocknen auf ein Tuch ausgebreitet.

Warnerke[1]) empfiehlt für Emulsionen das Pyroxylin folgender Weise darzustellen:

Salpetersäure, spec. Gew.	1,420 =	180 ccm,
Schwefelsäure	1,840 =	540 „
Wasser		60 „
Baumwolle		31 g.

Zu der Salpetersäure setzt man zunächst das Wasser und dann die Schwefelsäure, und wenn die Temperatur dieser Mischung bis auf 60—65 Grad C. gestiegen ist, taucht man die Baumwolle, die sehr trocken sein muss, in einzelnen Portionen nach und nach ein. Wenn man sie mit dem Spatel oder Glasstabe berührt, so muss sie sich hart anfühlen; mit zu schwachen Säuren wird sie weich wie Butter.

Je mehr Schwefelsäure man nimmt, um so schneller wird das Collodion erstarren; bei einem Ueberschuss von Salpetersäure dagegen erstarrt es schwerer, weil es dann durchdringlicher ist. Wenn die Temperatur niedriger als oben angegeben ist, so ist das Pyroxylin weniger löslich; ist sie zu hoch, so tritt leicht eine Zersetzung der Baumwolle ein.

Nachdem die Baumwolle zehn Minuten lang in der Säuremischung gewesen ist, wäscht man sie mit viel Wasser sehr gut aus und trocknet sie dann mittels Wärme. Wenn man Zeit genug hat, so thut man gut, das Waschen einen oder zwei Tage lang fortzusetzen.

Dieses Pyroxylin hält sich nicht gut; es wird mit der Zeit feucht und hört auf explosibel zu sein. Es ist aber nicht im Stande, sich selbst zu entzünden und so zu explodiren, wie die Schiessbaumwolle. Das beste Mittel, es aufzubewahren, ist in zugeschnürtem Papier.

Das für photographische Zwecke verwendete Pyroxylin wird stets aus völlig gereinigter Baumwolle (wie sie in der Chirurgie als Verbandwatte verwendet wird, jedoch ohne Carbolsäure-Imprägnirung!) hergestellt und das Product, welches resultirt, zeigt das Aussehen von Baumwolle, ist jedoch meistens mürber und mehr oder weniger kurzfaserig. Allzu kurzfaserige Collodionwolle, welche beim Zerreissen stark staubt, gibt häufig mürbe Collodionschichten; langfaserige Collodion-

1) Phot. Archiv. 1878. S. 37. Phot. Mitth. Bd. 14, S. 301.

wolle, welche mehr Pentanitrat enthält (s. S. 173), gibt zähere, dickere Collodien.

Daneben wurde in früherer Zeit auch Collodionpapier, welches man auch „Papyroxyl“ nannte, erzeugt, zu dessen Darstellung entweder Filtrir- oder Seidenpapier dient. Es kommt jedoch gegenwärtig nicht mehr in den Handel, weil es einem unreineren Materiale entspricht und keinerlei Vortheile bei der Herstellung photographischer Collodien aufweist.

Schon Pelouze stellte 1838 Schiesspapier dar. Etwa 16 Jahre später erzeugten Crookes (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 86) und Lyte (ibid. 1854. Bd. 2, S. 78) Collodionpapier für photographische Zwecke. Gute Recepte gaben ausser Elliot und Sutton (Journ. Lond. phot. Soc. 1858. Horn's Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 3): Liesegang (Phot. Archiv. 1866. S. 281; dessen Handb. d. Phot.) und die beste Publication darüber: Zettnow (Poggendorff's Annal. Chem. Rep. 1871. Phot. Corresp. 1871. Bd. 8, S. 245).

Zettnow empfiehlt 150 ccm Salpetersäure von 1,40 spec. Gew.
und 150 „ Schwefelsäure „ 1,845 „ „
zu mischen. Temperatur 55 Grad C. In diese Mischung taucht man 18 g Seidenpapier, in Streifen zerschnitten und lässt es $1/2$ Stunde darin, dann wäscht man es aus.

Eine Art gereinigter Collodionwolle bringt die Schering'sche Fabrik chemischer Producte in Berlin als „Celloïdinwolle“ in den Handel. Das Pyroxylin soll nämlich mit verdünnter schwefeliger Säure und dann mit Wasser gewaschen werden[1]). Nicht zu verwechseln damit ist das „Celloïdin“, welches eine compacte Gallerte bildet und durch Aufquellen von Collodionpyroxylin in Aetheralkohol und Pressen dargestellt zu sein scheint. Es ist nicht explosiv und deshalb ohne Anstand transportabel[2]). Das daraus hergestellte Celloïdin-Collodion ist sehr beliebt und empfehlenswerth. [Bárard nahm 1857 ein englisches Patent durch Verdampfen des Alkoholäthers des Collodions gefahrlose feste Stücke von Pyroxylin herzustellen. Anm. d. Verf.]

Um mit Collodion-Emulsionen intensivere Bilder zu erzielen, tränkte man die Baumwolle vor dem Nitriren absichtlich mit Gelatine[3]), ein Vorgang, der als unpractisch aufgegeben wurde[4]).

1) Dingler's Polytechn. Journ. 1879. Bd. 231, S. 54 Phot. Corresp. 1879. S. 67

2) Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1879. Phot. Mitth. Bd. 15, S. 183.

3) Zuerst von Stuart Wortley vorgeschlagen (Yearbook of Phot. 1876. S. 37. Phot. Corresp. 1877. S. 189).

4) Z. B. hatte Warnerke im Journ. Phot. Soc. Great Brit. 1876 eine Vorschrift hierfür gegeben (s. auch Phot. Corresp. 1876. S. 49), aber bei seinem preisgekrönten Emulsionsverfahren später gewöhnliche Collodionwolle genommen.

Als Materialien zur Pyroxylin-Darstellung wurden ferner benutzt: Strickbaumwolle [1]), Leinwand und Kattun [2]), Flachs [3]), Hanf [4]) u. dergl., jedoch ist das Product unrein.

Ferner ist noch das gefällte Collodionpyroxylin („gefällte Collodionwolle") zu erwähnen. Wenn man Collodion mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich das Pyroxylin als eine weisse, flockige Masse ab, ohne seine anderen Eigenschaften zu verändern [5]). Homolatsch [6]) und nach ihm viele andere empfahlen das Pyroxylin auf diese Weise für photographische Zwecke zu reinigen. In der That wird dadurch jede Spur Säure entfernt und die jodirten Collodien sind haltbarer. Der hohe Preis des gefällten Pyroxylins hinderte seine allgemeine Verwendung.

Durch Fällung von jodirtem Negativcollodion mit Wasser lässt sich ein ähnliches Product erhalten; man hat diesen Weg eingeschlagen, um aus zu altem Negativcollodion das Pyroxylin zu gewinnen [7]).

II. Einfluss der Qualität des Pyroxylins auf die photographische Schicht.

Die Qualität des Pyroxylins ist sowohl bei der Herstellung von bromjodirtem Negativcollodion für das nasse Silberverfahren, als beim Emulsions- und gewöhnlichen Trockenprocess nicht ohne Belang.

Nicht nur übt die Consistenz des photographischen Collodions einen merklichen Einfluss auf die äussere Beschaffenheit (Zähigkeit, Structurlosigkeit, Anhaften an der Glasplatte, Porosität) der Collodionhaut aus, sondern es schwankt auch die Lichtempfindlichkeit der mit verschiedenen Pyroxylinen dargestellten Platten; je nach der Natur des Collodionpyroxylins nehmen die photographischen Negative einen verschiedenen Charakter an.

Im Allgemeinen nimmt man mit Hardwich [8]) an, dass bei hoher Temperatur hergestelltes Pyroxylin besonders intensive Negative gibt; jedoch trifft dies nicht

---

1) Horn's Phot. Journ. 1864. Bd. 13, S. 43.

2) Von Hardwich empfohlen (Horn's Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 81), weil es intensive Negative gibt, später von ihm wieder verlassen (ibid. Bd. 11, S. 4), weil es ebenso wie Kattun das jodirte Collodion unbeständig macht (Hardwich's Manual. 1863. S. 114).

3) Sillar (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 86); Hardwich a. a. O. Die Eigenschaften sind ähnlich wie die des Leinen-Collodions.

4) Von Warnerke für Collodion-Emulsionen versucht; es gibt sehr dichte Bilder, doch bleibt beim Auflösen des Pyroxylins ein bedeutender Rückstand (Phot. Corresp. 1876. Bd. 13, S. 51).

5) Schon von Domont und Ménard 1847 angegeben (Compt. rendus. Bd. 23, S. 1087; Bd. 24, S. 87 und 390).

6) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 108. Phot. Archiv. Bd. 3, S. 99. — Homolatsch nannte das Product „amorphes Collod".

7) Monckhoven (Horn's Phot. Journ. 1858. Bd. 10, S. 26). Krüger (Phot. Mitth. 1872. Bd. 8, S. 313).

8) Manual d. Phot. Chemie. 1859; deutsch 1863.

immer zu, wie Carey Lea[1]) und Verfasser beobachteten. Da jedoch das erstgenannte meist mürbere Schichten gibt, welche den Entwickler leicht durchlassen, so mag diese Ansicht für die Praxis Geltung haben; es hängt aber die Structur der Schicht nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Gehalt des Säuregemisches an Schwefelsäure und Wasser ab. Je reicher an Cellulosetrinitrat das Pyroxylin ist, desto mürber und poröser ist die Schicht; Cellulosetetranitrat und Pentanitrat gibt lederartige Schichten (s. S. 173).

Ueber Pyroxylingummi s. S. 196.

Für das nasse Collodionverfahren sind nur solche Collodien zu verwenden, welche in 2 proc. Lösung noch gut (ölig) über die Platte fliessen, ohne schleimig zu sein oder Streifen zu geben. Die jodirten Collodien sollen nach dem Silbern fest am Glase sitzen. Eine gewisse Zähigkeit ist erwünscht, um den mitunter auftretenden schlammartigen Silberschleim (beim nassen Collodionprocess) mit nasser Baumwolle von der noch nassen Schicht wegwischen zu können, ohne die Schicht zu zerreissen. Allzu zähe, ledrige Collodionschichten contrahiren sich bei grossen Platten vom Rande weg, was schädlich ist.

In früherer Zeit legte man grossen Werth darauf, dass bei Collodion-Emulsionen die Collodionwolle sowie die Collodionhaut mürbe sei, da dann die Emulsionsschichten vom Entwickler leichter durchdrungen werden. Bei der modernen orthochromatischen Collodionemulsion macht dies indes wenig aus und man kann mit gewöhnlicher Collodionwolle gute Resultate erzielen.

IV. Ueber die dem Pyroxylin anhaftenden Verunreinigungen.

Das Pyroxylin enthält immer Nebenbestandtheile, welche mit der Beschaffenheit des Rohmaterials, aus welchem es hergestellt wurde, wechseln.

Aus ganz reiner Baumwolle hergestelltes Pyroxylin, beziehungsweise Collodionwolle, enthält 1,3 bis 5,6 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit und 0,1 Proc. Asche. Ferner sind Spuren Salpetersäure, Schwefelsäure und Kalisalze (sobald zur Darstellung Salpeter genommen wurde) nachweisbar. Für das photographische Verhalten des Collodions sind aber die organischen Nebenbestandtheile massgebend.

Die Anwesenheit dieser letzteren hatte schon Hunt[2]) vermuthet und ihnen irrthümlicherweise die Schnelligkeit des nassen Collodionverfahrens zugeschrieben[3]).

Hardwich sprach wohl zuerst die Ansicht aus[4]), dass die Empfindlichkeit und die sonstigen photographischen Eigenschaften des nassen Collodionverfahrens wohl nicht durch diese organischen Stoffe bedingt seien, wohl aber, dass letztere das photographische Verhalten des Collodions mehr oder weniger beeinflussen. Er gab 1859 an, dass das Filtrat der mit Wasser ausgefällten Wolle einen bitteren Stoff enthalte und dass dies bei allen Collodionpyroxylinen zutreffe. Er fand im Leinenpxroxylin mehr als im Baumwollpyroxylin und besonders in Pyroxylinen, welche lange Zeit in dem Säuregemisch lagen oder bei hoher Temperatur dargestellt waren. Dass diese Pyroxyline im nassen Negativcollodion auch rasche Veränderungen (Röthung des Jodsalz-Collodions) erleiden, sowie den Negativen eine grössere Intensität und dunklere

1) Phot. Archiv. 1869. S. 17.

2) Horn's Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 57.

3) Der Grund der Empfindlichkeit liegt nur in der Gegenwart der concentrirten Silberlösung.

4) S. die Abhandlung des Verfassers in den Berichten der Wiener Academie der Wissenschaften. 1879. Bd. 79, S. 5.

Färbung ertheilen, brachte ihn auf die naheliegende Idee, dass diese Erscheinungen durch die Anwesenheit von grösseren oder geringeren Quantitäten dieser organischen Nebenbestandtheile bedingt seien. Hardwich hielt diese Substanz für Nitroglucose[1]) und er empfahl sogar diese Substanz separat herzustellen und absichtlich dem Negativcollodion zuzusetzen, um dessen Intensität zu steigern.

Die Ansicht Hardwich's wurde von Monckhoven[2]) u. A. acceptirt und ging (obschon unbewiesen) in alle Lehrbücher über.

Den Zusatz von Nitroglucose zur Bromsilber-Emulsion hat Gough versucht und sogar empfohlen, bei der Erzeugung von Collodionwolle in das Säuregemisch pro 100 g Wolle 3 bis 4 Tropfen von Traubenzucker-Syrup zuzusetzen, wodurch sich der Collodionwolle Nitroglucose (oder deren Zersetzungsproduct) beimengt[3]). De Pitteurs fügte dem Collodion, womit er Emulsionen darstellt, direct Nitroglucose zu[4]). Jedoch ist der Nutzen dieses Zusatzes fraglich.

Die gummiartige Nebensubstanz im Pyroxylin, welche auch in das Collodion übergeht, scheint aber nach den Versuchen des Verfassers überhaupt keine Nitroglucose zu sein. Wenn man nämlich Collodion mit viel Wasser fällt, aufkocht, filtrirt, auf ein kleines Volumen eindampft und nochmals filtrirt und eindampft, so scheidet sich eine durchscheinende, gelbbraune amorphe Masse von schwach saurer Reaction und schwach bitterem Geschmack aus, welche nach dem Vorschlage des Verfassers „Pyroxylgummi“ genannt werden mag.

Dieses Pyroxylgummi gibt an Alkoholäther Spuren von Pyroxylin ab, ist aber selbst wenig löslich und färbt den Aetheralkohol gelb. In Wasser ist dasselbe nicht mehr ganz löslich, ein Zeichen, dass ein Theil dieser Substanz während des Eindampfens sich zersetzt hat; der wässerige Auszug scheidet beim Eindampfen wieder einen Theil in Wasser unlöslich aus. Bei 100 Grad C. getrocknet ist das Pyroxylgummi zerreiblich und fühlt sich trocken an, zerfliesst aber nach 12 stündigem Stehen an der atmosphärischen Luft und wird schmierig.

Das Pyroxylgummi ist vor seiner Zersetzung in Alkoholäther löslich, ferner grossentheils in Alkohol, sowie in Wasser; nicht aber in Benzol oder Chloroform. Nach dem Erhitzen auf 100 Grad C. verliert es seine Löslichkeit auch in den erstgenannten Flüssigkeiten.

Das Pyroxylgummi besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (nach Dumas' Methode nachweisbar). Der Stickstoffgehalt beträgt 1,2 Procent (also viel weniger als der Nitroglucose znkommt).

Als Nebenbestandtheile finden sich Spuren Salpetersäure (mit Brucin nachweisbar), Schwefelsäure, sowie Spuren von Kalisalzen, falls das Pyroxylin aus Kalisalpeter dargestellt war. Die wässerige Lösung des Pyroxylgummi bräunt sich mit Silbernitrat allmählich in der Sonne. Ammoniak löst dasselbe beim Kochen zu einer braunen Flüssigkeit langsam, aber nicht ganz vollständig auf; die ammoniakalische Lösung reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch

1) Journ. Phot. Society of London. 1856. Bull. Soc. franç. 1857. S. 22. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 172. Journ. Phot. Society of London. 1857. S. 283. Cosmos, Revue encycl. 1857. Bd. 10, S. 627. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 256. Horn, Phot. Journ. Bd. 7, S. 41 und Bd. 8, S. 26. — Später in Hardwich's Manual d. phot. Chem. 1864. Bd. 116, S. 129.

2) Phot. Arch. 1862. Bd. 3, S. 190.

3) Brit. Journ. 1874. S. 328.

4) Phot. Mitth. 1879. Bd. 15, S. 261.

metallisches Silber. In heisser concentrirter Kalilauge löst es sich rasch und vollständig zu einer gelben Flüssigkeit; aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine sehr geringe Menge eines weissen, flockigen Körpers, welcher stickstoffhaltig ist; die saure Lösung enthält Salpetersäure und salpetrige Säure. Das Pyroxylgummi ist in concentrirter Salpetersäure in der Wärme löslich; ebenso in concentrirter Schwefelsäure, welche dann mit Eisenvitriol die bekannte Salpetersäure-Reaction gibt. Mit Fehling-scher Kupferlösung reducirt es Kupferoxydul. Aus Jodkalium wird namentlich beim Erwärmen bald Jod frei gemacht, während Bromkalium sich nicht merklich ändert.

Der Procentgehalt des Pyroxylins an „Pyroxylgummi“ schwankt je nach der Art der Nitrirung oder der Reinheit der Cellulose.

In der Regel enthält nach den Analysen des Verfassers das Pyroxylin 1,25 bis 1,83 Procent Substanzen, welche beim Fällen der alkoholätherischen Lösung im Wasser gelöst bleiben. Davon werden nach dem Eindampfen der Lösung 0,91 bis 1,60 Procent in Wasser unlöslich und Aetheralkohol zieht aus dem gummösen Rückstand dann 0,21 bis 0,35 Procent Substanzen aus.

Es ist naheliegend, dass die gummiartigen Verunreinigungen zunehmen, sobald die Cellulose nicht rein war. Enthält z. B. die Wolle absichtlich zugesetzte Gelatine, so erhält man 3,9 Procent „Pyroxylgummi“.

DREIZEHNTES CAPITEL.

DIE HERSTELLUNG VON ROHCOLLODION.

I. Ueber die Lösungsmittel des Pyroxylins und deren Einfluss auf die Eigenschaften des Collodions.

Sobald das Collodion, d. i. die Lösung von Pyroxylin in Alkoholäther, keine zu photographischen Zwecken dienenden Salze etc. gelöst enthält, nennt man es „Rohcollodion“; französisch „Collodion normal“; englisch „Plain Collodion“.

Die Lösungsmittel für das eigentliche Collodion-Pyroxylin (Collodionwolle), welche in der Photographie Anwendung finden können, sind:

1. Alkoholäther. Derselbe löst alle Arten von Collodionwolle und zwar gute Sorten ohne Rückstand. In reinem Aether ist Collodionwolle fast unlöslich. — In absolutem Alkohol (besonders in warmem) lösen sich nur Sorten, welche viel Tri- und Dinitrat enthalten, d. h. bei hoher Temperatur und grosser Verdünnung dargestellt sind. Solche Collodien nennt man Alkolèn (s. S. 202), sie sind fast gar nicht mehr im Gebrauch.

Collodionhäute mit solchen Pyroxylinen lösen sich leicht auf, wenn man sie mit starken Weingeist-Firnissen überzieht[1]).

Der zu photographischem Collodion verwendete Alkoholäther soll möglichst rein sein. Vom Alkohol verlangt man, dass er frei von Fuselöl sei; denn dieses soll im nassen Verfahren allerlei Uebelstände, theils durch Schleierbildung, theils durch Silberbad-Verderbniss bewirken. Diese Angabe wurde wiederholt gemacht. (Jedoch konnte der

1) Darauf machte schon Hardwich aufmerksam; Alkohol von 0,805 bis 0,808 spec. Gewicht greift die Collodionhaut nicht mehr an, wohl aber solcher von 0,802 (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 112. Journ. London Soc. Bd. 7, S. 52). Williams empfiehlt zur Lackdarstellung für Collodionhaut Weingeist von 0,818 (Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 112. Journ. London Soc. Bd. 7, S. 52); Belitzki sogar von 0,830 spec. Gewicht (Vogel, Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. S. 289).

Verfasser durch directen Zusatz von 5 Procent Amylalkohol in das Negativcollodion oder in die Collodion-Emulsion keinen Nachtheil bemerken.)

Der Aether soll insbesondere frei von Säuren sein[1]). Der Wassergehalt muss genau bekannt sein.

In England kommt „methylisirter Alkohol und Aether" in den Handel; solcher Alkohol etc. ist mit etwas Holzgeist (Methylalkohol) versetzt. Er wurde oft im Collodion und in den Emulsionen ohne Nachtheil verwendet. Von der Unschädlichkeit des Holzgeistes im Negativcollodion (nasses Verfahren) hatte sich Nicol[2]) durch achtmonatliche Beobachtung überzeugt. Enthält der Holzgeist aber brenzliche Producte, so kann bei andauerndem Gebrauch das Silberbad leicht verdorben werden. Auch in der Emulsion kann der nicht ganz reine Holzgeist Reductionen und Schleierbildung verursachen, wahrscheinlich aber nur dann, wenn Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden war. Berkeley[3]) bekämpft im Allgemeinen die z. B. von Hillmann[4]) ausgesprochene Meinung, dass methylisirter Alkohol und Aether irgendwie die Empfindlichkeit beeinträchtige. Der in Oesterreich verwendete „denaturirte Alkohol", welcher unangenehm riechende Pyridinbasen enthält, kann zwar zur Herstellung von Negativcollodion gebraucht werden, jedoch wird bei längerem Gebrauche dadurch das Silberbad verdorben; es ist deshalb besser, reinen Alkohol zu diesem Zwecke zu verwenden.

Reiner Methylalkohol, Holzgeist, löst das Pyroxylin leichter als absoluter Alkohol auf. Eine Lösung von 80 g Pyroxylin in 1 Liter Holzgeist wurde von Plessy und Schlumberger als Collodion verwendet[5]). Dieses Collodion hat alle Vorzüge und Nachtheile des Alkolèn (s. o. S. 202) und gibt keine so homogenen transparenten Schichten.

Cellulosehexanitrat (eigentliche Schiessbaumwolle) ist in Methylalkohol unlöslich.

Uebrigens ist das Pentanitrat und Gemenge desselben mit Tetranitrat (wozu viele Collodionwollen gehören), sowie das Tetranitrat in Holzgeist löslich, während selbe in absolutem Alkohol unlöslich sind. Tri- und Dinitrat ist leicht löslich.

Es ist interessant, dass Lösungen von Collodionwolle in Holzgeist, Holzgeistäther matte, trübe Collodionhäutchen geben, während Holzgeistalkohol glasige Schichten gibt, was zuerst Carey Lea[6]), dann Wolfram angab.

Das Holzgeistcollodion wird nach dem Fällen mit Wasser zu einer durchscheinenden Masse, die nach dem Trocknen hornartig erscheint (Bardy[5]).

---

1) In lufthaltigen Flaschen aufbewahrt bildet sich Essigsäure. Darüber s. Cap. Zersetzung des jodirten Collodions.

2) Phot. Arch. 1864. Bd. 5, S. 94 aus Brit. Journ.

3) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 65.

4) Brit. Journ. Almanac. 1874.

5) Bull. Soc. franç. Bd. 25, S. 210. Phot. Corresp. 1879. Bd. 16, S. 178.

6) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 28.

Amylalkohol löst Pyroxylin viel weniger als Alkohol. Selbst das Cellulosetrinitrat und Dinitrat wird beim Kochen sehr wenig gelöst (Wolfram). In Amylalkohol-Aether ist aber auch Penta- und Tetranitrat löslich, allerdings viel langsamer als in Weingeistäther; das Collodionhäutchen ist nicht sehr fest und silbert sich schwierig.

Eisessig löst Cellulosehexanitrat und Pentanitrat nicht auf, selbst nicht in der Siedehitze. Cellulosetetranitrat, sowohl für sich als in Gemengen mit Penta- oder Trinitrat wird von kaltem Eisessig nicht und auch von kochendem Eisessig nur schwierig und unvollkommen gelöst.

Cellulosetri- und Dinitrat löst sich rasch in kochendem Eisessig[1]).

Hadow hat 1855 zuerst angegeben, dass die mit verdünnten Säuren (d. i. schwächer nitrirten) Pyroxyline sich durch ihre Löslichkeit in warmem Eisessig gegenüber den mit concentrirten Säuren dargestellten unterscheiden. Man hat darauf (besonders Hardwich) Unterscheidungsmerkmale der photographischen Collodionwolle basirt.

Auch in Gemengen von Essigsäure und Alkohol löst sich das Collodionpyroxylin nur schwer auf. Direct ist ein derartiges Collodion nicht photographisch verwendbar. Bardy versuchte aber damit eine Bromsilber-Emulsion zu erzeugen, die er mit Wasser fällte und dann in Alkoholäther löste und gibt an, auf diese Weise empfindlichere Schichten erhalten zu haben, als mit einem gewöhnlichen Aetheralkohol-Collodion[2]).

Essigäther löst das Cellulosehexanitrat schwer (Eder), weder in der Kälte noch in der Wärme, auch nach Zusatz von etwas Aether nicht; höchstens quillt die Faser auf ohne die Structur su verlieren[3]).

Cellulosepenta- bis Dinitrat ist in Essigäther leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine milchige, pulverige Schicht, welche nach dem Lackiren durchsichtig wird. Ebenso verhält sich Essigäther und Aether; dagegen gibt Essigäther und Alkohol eine durchsichtige Schicht (Wolfram).

In der Photographie sind Essigäther-Collodien unbrauchbar.

Aceton bringt das Cellulosehexanitrat zum starken Aufquellen (Eder); es bildet sich eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschuss von Aceton allmählig in eine Lösung übergeht.

Pentanitrat bis Dinitrat wird von Aceton leichter gelöst. Acetoncollodion gibt eine milchig-trübe Collodionhaut; Acetonäther ebenfalls. Acetonalkohol gibt dagegen eine durchsichtige Schicht.

Acetoncollodion scheidet beim Fällen mit Wasser sofort weisses, flockiges, voluminöses Pyroxylin aus (Bardy).

Acetoncollodion und Acetonalkohol-Collodion wurde von Bardy ebenfalls (wie Essigsäure s. o.) zur Herstellung einer Bromsilber-Emulsion versucht; beide sollen

1) S. Eder's Abhandlung, Wiener Academie d. Wissensch. Märzheft. 1879. Ebenso Wolfram, Dingler. Bd. 230, S. 45.

2) Er nahm 200 Alkohol, 300 Eisessig, 15 Pyroxylin, 10 Bromammoniumcadmium; auf 100 ccm Collodion kamen 3,1 g Silbernitrat (Phot. Corresp. 1879. Bd. 16, S. 179).

3) Diese Angabe gilt für ganz reines Hexanitrat. Bei der Anwesenheit von Pentanitrat bildet sich eine Gallerte (worauf Hartig's Angabe zurückzuführen ist, Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. 7, S. 626), ja überwiegt die Menge dieses Körpers, so kann sogar eine gallertartige Lösung entstehen (dies war bei Wolfram's Schiessbaumwolle der Fall).

unempfindlicher als die Emulsion aus Essigsäure-Alkohol, aber empfindlicher als die aus gewöhnlichem Collodion sein.

Amylacetat löst sowohl Cellulosepenta- als Tetranitrat. Lösungen von Collodionwolle in Amylacetat geben langsam, klar und structurlos eintrocknende Firnisse; diese, sowie Lösungen von Pyroxylin in Amylacetat gemischt mit Aceton geben gleichfalls gute Firnisse, welche als „Zaponlack" oder „Crystall-Firniss" etc. in den Handel gebracht und zum Firnissen von Gelatinenegativen empfohlen wurden; sie sind jedoch wegen des intensiven Geruches des Amylacetates wenig beliebt (vergl. Valenta's Untersuchungen der Lacke in Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 107; ferner a. a. O. S. 439)..

In Chloroform, Benzol, Terpentinöl ist jede Art von Pyroxylin unlöslich. Vermischt man Aetheralkohol-Collodion mit diesen Flüssigkeiten, so wird das Collodion anfangs dickflüssig, dann fällt gallerartiges Pyroxylin. In Aether, der 1/4 Chloroform enthält, ist Pyroxylin unlöslich.

In Salpetrigsäure-Aether ist Pyroxylin unlöslich.

Buttersäure-Aethyläther trübt das Aetheralkohol-Collodion milchig, ohne es schleimig zu machen.

Octylalkohol, Bittermandelöl, Zimmtöl sind ohne Einfluss auf die Consistenz des Collodions.

II. Ueber den Gehalt des Collodions an Pyroxylin, Aether, Alkohol und Wasser.

Die Löslichkeit der Pyroxyline in Aether, Alkohol oder Gemischen beider ist sehr verschieden, wie schon auf S. 173 und 175 erwähnt wurde. Dasselbe gilt von der Dickflüssigkeit der Collodien.

Ein Pyroxylin, welches reich an Cellulosetrinitrat ist, kann bis zu 20 Procent in Aetheralkohol gelöst werden und die Lösung ist zwar sehr dick aber noch flüssig. Von stark nitrirter Collodionwolle, welche viel Pentanitrat enthält, kann man nur höchstens 5 Procent auflösen und selbst dieses Collodion ist dick und schleimig. Die Quantität des Pyroxylins, welche ein Collodion bis zu einem gewissen Grade dickflüssig macht, variirt mit dem Stickstoffgehalt desselben; von einer bei niedriger Temperatur mit starken Säuren bereiteten Collodionwolle ist oft nur der zehnte Theil nothwendig, als von einer bei hoher Temperatur und mit verdünnten Säuren hergestellten. Zu der Lösung der ersten Sorte muss auch ein grosser Aetherüberschuss genommen werden, sonst wird das Collodion noch viel leimartiger.

Von einer guten Collodionwolle müssen sich in 100 ccm Alkoholäther 4 g auflösen (oder doch mindestens 2 g) und noch ein dick-öliges Collodion, mit welchem Glasplatten überzogen werden können, geben.

Zu photographischen Rohcollodien stellt man zweckentsprechend eine 2procentige Lösung und häufig auch noch eine 4procentige dar. Sie enthalten hinreichend viel Pyroxylin und müssen zu den allermeisten photographischen Arbeiten noch mit Alkohol oder Aetheralkohol ver-

dünnt werden. Ein Collodion mit $^1/_2$ Procent Pyroxylin gibt wohl dünne aber cohärente, zu vielen photographischen Processen hinlänglich widerstandsfähige Häutchen und mit einem einprocentigen Collodion findet man sogar beim Uebertragen von photographischen Bildern (z. B. im Pigmentdruck, Emailphotographie) sein Auslangen.

Das Rohcollodion des Handels enthält fast immer gleiche Theile Alkohol und Aether; man stellt es her durch Auflösen von:

2 g Collodionwolle in
50 ccm Alkohol absolut oder wenigstens von 95 Proc. und
50 ccm Aether.

Die Wolle wird zuerst in den Alkohol gegeben und allmählich unter Schütteln der Aether zugesetzt. Das dicke, 4procentige Collodion wird durch Auflösen von 4 g Collodionwolle in 100 ccm Aetheralkohol hergestellt (über das Filtriren und Klären s. S. 207). Nicht zu verwechseln mit dem „Rohcollodion" ist das sogen. „Ledercollodion", welches einen Zusatz von 1 bis 2 Procent Ricinusöl enthält und zum Abziehen von Platten dient, weil es durch den Zusatz von Oel geschmeidiger wird; zur Herstellung photographischer Schichten kann Ledercollodion nicht verwendet werden.

Jodirte Negativcollodien für das nasse Verfahren enthalten meistens 60 bis 75 Vol. Procent Alkohol, indem man die Jodsalze in Alkohol gelöst zu dem Rohcollodion setzt. Jedoch werden auch häufig jodirte Negativcollodien mit gleichem Volumen Aether und Alkohol hergestellt.

Seit dem Beginne des Collodionverfahrens bis etwa 1858 arbeitete man ausschliesslich mit sehr ätherischem Collodion[1]); es enthielt das jodirte Collodion nur ungefähr 20 bis 30 Procent Alkohol.

Dass Collodion mit grossem Aetherüberschuss die Haut undurchdringlich und ledrig macht und wegen zu raschem Trocknen schwer gleichmässige Schichten gibt, erwähnt schon Gaudin im Jahre 1854[2]). Bahnbrechend für die Einführung alkoholreicher Collodien war die Arbeit Elliot's und Sutton's 1858[3]), denen Liesegang[4]) und Kleffel[5]) folgten. Man stieg versuchsweise mit dem Alkoholgehalt von gleichen Mengen Alkohol und Aether auf 80 Procent Alkohol im Collodion (Sutton[6]), ja Sutton stellte 1862 sogar Collodion mit reinem absoluten Alkohol (ohne Aether) her[7]), welches er „Alkolèn" nannte. Dazu taugt nur bei hoher Temperatur hergestelltes Pyroxylin (welches viel Cellulosetetranitrat enthält). Das Alkolèn ist eine dicke Flüssigkeit, welche nur langsam am Glase erstarrt und trocknet. Die Schicht ist sehr mürbe. Diese Umstände verschlossen ihm den Weg in die Praxis.

---

1) Siehe die Vorschriften von Brebisson, Crookes, Le Gray, Snelling u. A. in Martin's Handbuch der Photographie. 1857.
2) La Lumière. 1854. Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 74 und 96.
3) Sie nahmen ungefähr gleiche Theile Alkohol und Aether.
4) Phot. Archiv. 1860. Bd. 1, S. 43.
5) Kleffel's Handb. d. Phot. 1868. S. 118.
6) Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 16.
7) Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 117, aus Phot. News. No. 144.

Später unterschied man auch Negativcollodien (für das nasse Verfahren) für kalte Jahreszeiten[1]) oder ein „Sommer-“ und „Wintercollodion“ und nahm zum ersteren immer mehr Alkohol als zum letzteren. Ueber die relativen Mischungsverhältnisse differiren wohl auch hier die Meinungen, ebenso wie bei den Normalcollodien; einmal benutzte man ein Collodion aus gleichen Volumen Alkohol und Aether als Sommercollodion und ein ätherreicheres als Wintercollodion, ein anderes Mal wurde ein alkoholisches Collodion (mit 75 Procent Alkohol) für gewöhnlich benutzt und im Sommer mit noch mehr Alkohol vermischt. — Monckhoven empfiehlt das Jodcollodion im Sommer mit 3 Vol. Alkohol und 2 Vol. Äther, im Winter mit 3 Vol. Aether auf 2 Vol. Alkohol darzustellen[2]).

Abney's fertiges Jodcollodion enthielt im Winter 55 bis 65 Gran Pyroxylin auf $4^1/_2$ Unzen Alkohol und $5^1/_2$ Unzen Aether, im Sommer gleiche Theile davon[3]).

Am weitesten in dieser Richtung ging wohl Disdéri[4]), welcher für jede der vier Jahreszeiten anderes Collodion nahm. Im Frühjahr und Herbst mischte er gleiche Volumen Alkohol und Aether, im Sommer setzte er mehr Alkohol, im Winter mehr Aether zu.

Sein gesalzenes Negativcollodion enthielt:

	Im Winter.	Im Frühjahr.	Im heissen Sommer
Alkohol	40 Vol.	50 Vol.	60 Vol.
Aether	60 „	50 „	40 „

Die Zahlen sind massgebend, sobald man (wie ich oben angenommen habe) ein Collodion aus gleichem Volumen Alkohol und Aether als normales Collodion annimmt.

Es lässt sich nicht leugnen, dass alkoholische Collodien, welche im Sommer am besten arbeiten, im Winter schwer zu behandeln sind; umgekehrt verhält es sich mit den ätherischen. Trotzdem hält Verf. die strenge Sonderung von Sommer- und Wintercollodion bei Arbeiten mit nassen Platten im Atelier nicht für nothwendig und geschieht auch von den Collodionfabrikanten niemals. Man kommt ganz gut mit einer und derselben Sorte aus; ausserdem lassen sich die zu verbrauchenden Vorräthe niemals so abschätzen, dass man nicht in dieser Beziehung auf Schwierigkeiten stossen sollte.

In den tropischen Gegenden und in der heissen südlichen Sonne überhaupt muss das Collodion noch alkoholreicher als in unseren Sommermonaten sein. Alkoholisches Collodion gibt nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Hackmann (in Amsterdam) in Indien viel bessere und constantere Resultate als Aethercollodion. Darauf wurde wiederholt hingewiesen[5]); der Alkoholgehalt des Collodions kann dann bis auf ungefähr 80 Vol. Procent erhöht werden.

---

1) Z. B. Krüger, Die Photographie. (1876.) S. 387. Handb. d Phot. Chem. (1865.) S. 562. Lemling, Der Forscher. (1864.) S. 5. Towler, Phot. Arch. (1867.) Bd. 8, S. 164.

2) Traité général de Phot. 1873. S. 207.

3) Instruction in Phot. 1876.

4) Die Photographie. (1864.) — Bollmann's Photographisches Memorial. (1868.) S. 18. — Ich setze hier beim Collodion für Sommermonate 60 Alkohol, 40 Aether, obschon im Original 40 Alkohol, 60 Aether angegeben ist; offenbar liegt aber ein Druckfehler vor, denn das Collodion für heisse Monate muss mehr Alkohol (und nicht weniger) als das für eine kühle Temperatur haben.

5) Vogel bei der Sonnenfinsterniss-Expedition nach Aden (Phot. Mitth. Bd. 5, S. 162). — Hardwich, Manual. S. 374. — Schon im Süden Frankreichs, in Italien

Der Einfluss des relativen Verhältnisses von Alkohol und Aether tritt namentlich beim nassen Negativprocess hervor, weil der Grad des Erstarrens und die Gleichmässigkeit der soeben erstarrten Collodionschicht beim Eintauchen in's Silberbad auf das Aussehen, die Festigkeit, Empfindlichkeit der sensibilisirten Collodionschicht einen enormen Einfluss hat. Fehler in der Schicht treten häufig nur beim nassen Verfahren hervor, bei welchem man mit erstarrten (nicht getrockneten!) Collodionhäuten operirt; nach dem vollständigen Trocknen verschwinden diese nur am erstarrten Collodion sichtbaren Fehler (z. B. beim Emulsionsverfahren; das Verfahren mit Jod-Trockenplatten gehört noch in die erste Kategorie), deshalb braucht man auch beim Auflösen von Collodion zum Emulsionsverfahren nicht so ängstlich zu sein, wie beim nassen Verfahren mit Silberbad.

Ueber den Einfluss des Aethers im Collodion kann man im Allgemeinen sagen: Er macht es dünnflüssiger, bewirkt rascheres Trocknen und deshalb ist es schwer mit ätherreichen Collodien grosse Platten zu giessen. Aetherreiches Collodion gibt nach dem Erstarren eine zähere Schicht, welche langsamer vom Silberbad etc. durchdrungen wird als alkoholreiches[1]); ferner zieht sich die Haut beim Trocknen stärker zusammen. Im nassen Collodionverfahren (mit Silberbad) erscheinen alkoholreiche Collodien empfindlicher und intensiver als ätherreiche[2]).

Oft kommt in Betracht, dass alle Jodsalze, Bromsalze sowie Silbernitrat in Alkohol leichter als in Aether löslich sind. Andererseits sieht man auf die Thatsache, dass Cadmiumsalze alkoholreiche Collodien oft zu dickflüssig, Ammoniumsalze dagegen ätherreiche oft zu dünnflüssig machen.

Im Trockenverfahren ist das Verhältniss von Alkohol zum Aether weniger wichtig als im nassen Verfahren. Da die Schicht bei den erforderlichen zahlreichen Waschoperationen fest sein muss, so zog man ursprünglich meistens ätherreiche Collodien vor[3]); später nahm man meistens gleiche Theile Alkohol und Aether[4]).

---

und Spanien, ja selbst in England und Deutschland, ist in den heissen Tagen von Juli und August die Temperatur zuweilen eine so hohe, dass der Aether so stark verdampft und die Korke von den Collodionflaschen weggeschleudert und das Ueberziehen der Glasplatten mit Collodion grosse Schwierigkeiten bietet. Das Collodion muss dann etwa 80 Procent Alkohol enthalten (Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 175).

1) Darauf machte schon Babo 1855 aufmerksam (Dingler's Journ. Bd. 136. S. 381). Ferner s. Blanchard (Phot. Mitth. Bd. 5, S. 123) u. A.

2) Besonders Hardwich (Manual d. Phot. Chemie. S. 121), Sutton (Heinlein's Photographicon. S. 38).

3) Z. B. schon 1857 von Krone (Horn's Phot. Journ. Bd. 8, S. 65).

4) Russel zu seinem Tanninverfahren (Phot. Archiv. 1861. S. 82).



III. Alkoholäther-Gehalt von Bromsilber-Emulsionen.

Das Collodion zu Bromsilber-Emulsionen kann unter den beschriebenen subsummirt werden; es gilt für dasselbe das schon Erwähnte. Die Schichten werden aber durch die Emulsionirung des Bromsilbers mürbe und sollen deshalb nicht zu viel Alkohol enthalten. In den Vordergrund aber tritt der Endzweck: eine homogene, möglichst feinvertheilte Emulsion des Bromsilbers zu erhalten. Carey Lea gibt an[1]), dass zu Bromsilber-Emulsionen alkoholreiche Collodien (mit $^2/_3$ bis $^3/_4$ Alkohol) nicht vortheilhaft sind; wenn man mehr als die Hälfte Alkohol nimmt, hält es schwer, structurlose Schichten zu erhalten und es bilden sich leicht netzartige Linien. Es soll daher nicht mehr Alkohol als Aether angewendet werden. Bolton[2]) zieht gleiche Volumen Alkohol und Aether vor; er betont ganz richtig, dass man besonders die genügende Leichtflüssigkeit der Emulsion im Auge haben müsse und deshalb besonders wasserhaltige Materialien vermieden werden müssen.

Warnerke löst seine trockene Collodion-Bromsilber-Emulsion in einem gleichen Volumen Alkohol und Aether[3]), ebenso Chardon[4]); beide Verfahren waren, das eine von „Société française de Photographie", das andere von der „Association Belge de Photographie" preisgekrönt. Aehnliche Verhältnisse nimmt auch Newton[5]) an, während Cooper[6]) und Singer[7]) die Emulsion mittels eines mässigen Aetherüberschusses darstellen.

Die fertige Emulsion wird also meist in etwa gleichem Volumen Alkohol und Aether gelöst. Während der Präparation, d. i. der Erzeugung des Bromsilbers aus Bromid und Silbernitrat, braucht man sich gerade nicht strenge an diese Verhältnisse zu halten; es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass bei diesem Processe das Collodion genügend dünnflüssig sein soll und dass es Silbernitrat in genügender Menge lösen muss. Weil letzteres in Aether noch viel schwerer als in Alkohol löslich ist, empfiehlt es sich, grosse Aethermengen zu vermeiden; zu viel Alkohol dagegen muss vermieden werden, weil bei der Präparation mehr oder weniger Wasser ins Collodion ge-

---

1) Phot. Archiv. (1869.) Bd. 10, S. 103.

2) Illustred Phot.; Phot. Arch. (1868.) Bd. 9, S. 219.

3) Bull. Belge. Bd. 4, S. 35. Phot. Corresp. (1878.) Bd. 15, S. 241.

4) Phot. par émulsion seche au bromure d'argent. 1877. — Phot. Arch. 1877. S. 189.

5) Vogel, Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. S. 396.

6) Photographic Journ. 1871. Phot. Archiv. (1871.) Bd. 12, S. 76.

7) Phot. Mitth. Bd. 12, S. 276.

bracht wird, welches ein Alkohol-Collodion gelatinös macht. Schliesslich wird das Bromsilbercollodion getrocknet und neuerdings aufgelöst (s. u.).

IV. Einfluss des Wassergehaltes.

Ganz wasserfreier Alkohol und Aether kommen nicht in den Handel. Im sogenannten „absoluten Alkohol" finden sich 1 bis 5 Procent Wasser.

Möglichst wasserfreier Alkoholäther (mit 1 bis 2 Procent Wasser) gibt kein gutes Collodion. Die Häutchen sind sehr lederig und ziehen sich häufig von den Rändern der Glasplatte weg. Im nassen Collodionverfahren und überall dort, wo die erstarrte Schicht mit Bädern behandelt werden soll, zeigt sich der Uebelstand, dass die wässerigen Lösungen (z. B. Silberbad) abgestossen werden, wodurch Flecken entstehen. Deshalb warnen Hardwich[1]), Mariot[2]), Desprats[3]), Gaudin[4]), Sutton[5]), Kleffel[6]) u. A. vor der Benutzung wasserarmer Collodien.

Ist daher der Alkoholäther für das Collodion nicht ursprünglich schon hinlänglich wasserhaltig, so setzt man absichtlich Wasser zu. Je mehr Aether vorhanden ist, desto mehr Wasser verträgt das Collodion[7]); umgekehrt verhält es sich bei Alkoholüberschuss.

Nach Versuchen des Verfassers ist für jodirtes Negativcollodion (nasses Verfahren), welches ungefähr aus 60 Vol. Procent Alkohol und 40 Vol. Procent Aether besteht, der beste Wassergehalt 4 bis 5 Vol. Procent Wasser. Käuflicher Aether und absoluter Alkohol, sowie die Jod- und Bromsalze enthalten stets kleine Mengen von Wasser, so dass man äusserst selten Wasser hinzufügen muss.

Zu grosser Wassergehalt ist schädlich. Es wird nicht nur das Collodion schleimig, sondern die Haut schwimmt leicht ab, sie wird mürbe und leicht rissig. Schon Bingham machte 1852 und Gaudin 1855[8])

1) Horn's Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 26.

2) Horn's Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 67. Phot. Corresp. 1865. Bd. 2, S. 143.

3) Horn's Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 42.

4) Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 236.

5) Phot. News. 1862. No. 144. Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 117.

6) Kleffel's Lehrb. d. Photographie.

7) Z. B. empfahl Le Gray Alkohol von nur 85 Procent bei einem 25fachen Ueberschuss an Aether (Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 218).

8) Alkohol von 94 bis 96 Procent verlangen für Rohcollodion: Bollmann (Handbuch d. Phot. 1862. S. 14), H. W. Vogel (Lehrbuch d. Phot. 3 Aufl. 1879. S. 122) u. A. — 92proc. Alkohol benutzten: Reynaud (Horn's Phot. Journ. 1862. Bd. 18, S. 64), Mazac (Horn's Phot. Journ. 1861. Bd. 16, S. 30) u. A.

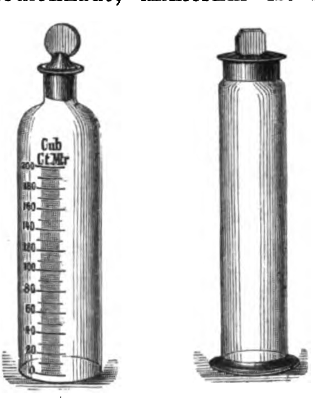
auf diese Fehler aufmerksam[1]); später machten Andere[2]) genauere Angaben.

Zum Wiederauflösen von trockener Collodion-Emulsion pflegt man wasserarmen Alkoholäther zu nehmen; in der Regel höchst rectificirten Alkohol (95 bis 96 Procent) oder absoluten Alkohol und reinen Aether.

V. Ueber das Filtriren und Klären des Collodions.

Wenn irgend ein Collodionpyroxylin, sei es Collodionwolle oder Papyroxyl in Alkoholäther gelöst wird, so gibt es im besten Falle eine schwach trübe Lösung, in welcher wenige Fäserchen herumschwimmen; oft aber sind viele ungelöste Fasern in demselben suspendirt. Niemals aber ist das Collodion sofort nach der Darstellung wasserklar.

Auf Glas aufgegossen hinterlassen schwach trübe Collodien eine kaum merklich trübe Collodionhaut; immerhin ist sie nicht ganz glasblank und auch nur wenige Fäserchen sind oft schon störend.



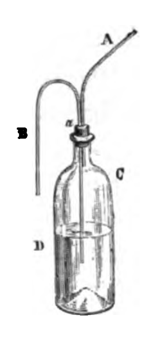




Fig. 85. Fig. 86. Flaschen zum Absetzen des Collodions.

Fig. 87. Apparat zum Klären des Collodions.

Namentlich photographische Collodien sollen möglichst klar sein. Wenn dies schon im gewöhnlichen nassen Verfahren nothwendig ist, so ist besonders für directe Glaspositive (Ambrotypien, Pannotypen) die völlige Klarheit des Collodions unerlässlich.

Am einfachsten ist es, das Rohcollodion in hohen, schmalen verschlossenen Flaschen, welche entweder cubicirt sind (Fig. 85) oder nicht (Fig. 86) 8 bis 10 Tage oder wenn nöthig noch länger (bis mehrere Monate in kühlen dunklen Kellern) ruhig stehen zu lassen. Dabei senken sich die unlöslichen Bestandtheile zu Boden und bilden nur dann einen bedeutenden, voluminösen Bodensatz, wenn die Collodionwolle nicht von guter Qualität war. Je länger das Collodion lagert, desto klarer wird es. Es erleidet dabei keine störende Veränderung, wenn man die volle Flasche im Dunkeln an einem kühlen Orte stehen lässt.

---

1) Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 194.

2) Insbesondere Schnauss (Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 18) und Belitzki (Phot. Archiv. 1863. S. 1; Moniteur de la Phot. 1863). Die Fehler treten meistens schon bei 10 Procent Wasser auf.

Zum Decantiren und Klären des Collodions ist der in Fig. 87 dargestellte Apparat zu empfehlen. Er besteht aus einer hohen Flasche von geringer Weite, deren Kork *a* mit zwei Löchern durchbohrt ist, in welche zwei dünne Glasröhren hineinpassen, wovon die eine, *A*, nur ein wenig tiefer geht als der Kork, während die andere, U-förmig gebogene, *B*, nicht ganz bis an den Boden in die Flüssigkeit hineinreicht. In diese Flasche giesst man das Collodion, welches geklärt werden soll. Am andern Morgen oder nach einigen Tagen hat es sich abgesetzt und fliesst, sobald man in die Röhre *A* hineinbläst, durch *DaB* als klare Flüssigkeit ab, welche in einer sorgfältig gereinigten Flasche aufgefangen wird.

Sollte zufällig ein Tropfen in *B* erstarren, so muss er mit einer Nadel fortgeschafft werden.

Häufig werden die groben Verunreinigungen durch Filtriren über Baumwolle oder besser Schafwolle beseitigt, dann das Collodion durch Stehen geklärt. Zumeist aber werden die nachstehend beschriebenen Apparate für jodirtes Collodion verwendet, sei es, um frisches klar zu machen oder älteres Abfluss-Collodion von anhängenden Staubtheilchen zu befreien.

Fig. 88 stellt eine ältere Collodion-Filtrirflasche vor [1]). Der Cylinder *AB* passt in die Flasche *D*. Bei *B* ist er mit Baumwolle verstopft. Das Glasrohr *EF* ist unten schräg abgeschnitten und gestattet das Entweichen der Luft vom Gefäss *D* nach *A*. Das Collodion wird bei *A* eingegossen; während der Filtration ist *A* verkorkt.

Fig. 89 zeigt eine neue Collodion-Filtrirflasche [2]). Die Glaskugel *a* ist in das Reservoir *b* eingeschlossen; sie trägt die offene Glasröhre *c*, welche mittels loser Baumwolle in den Hals der Kugel gesteckt ist. Das oben aufgegossene Collodion sickert langsam durch die Baumwolle, während die Luft von dem unteren Raume *b* nach oben steigt.

Zum Filtriren des Collodions ist auch ein Apparat empfohlen worden, der aus einem abgeschliffenen, mit einer mattgeschliffenen Glasplatte (*i*) bedeckten Trichter (*o*) besteht, welcher sich auf einer plattbodigen Flasche (*c*) befindet (Fig. 90). Da der ganze Apparat hermetisch verschlossen ist, findet zwar keine Verdunstung des Aethers und Alkohols statt, aber die Filtration geht auch sehr langsam vor sich und hört bald ganz auf. Wenn man statt des Papierfilters ein Bäuschchen Baumwolle nimmt, geht das Collodion rascher durch, wird aber weniger klar.

---

1) Von J. Sang (Journ. Lond. Phot. Soc. 1857. Bd. 4, S. 3. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 426).

2) Beschrieben in Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 325. Kleffel's Handb. d. Phot. 1880. S. 60.



Man kann die Filtration beschleunigen; wenn man in einen inwendig kannelirten (d. h. mit Rippen oder Stäben versehenen) Porzellantrichter genau einen Glastrichter, der um einen Zoll kürzer ist als der Porzellantrichter, hineinpasst und diesen mit einem einfachen Filter versieht, auf welches man das Collodion giesst. Wenn nun eine etwas angefeuchtete Glasplatte auf den oben abgeschliffenen Porzellantrichter gelegt wird, ist die Verdunstung des Aetheralkohols nicht allein gehemmt, sondern die Filtration geht auch ganz bequem von Statten, weil die aus der Flasche entweichende Luft nach oben steigen kann und hier genügenden Druck auf die Flüssigkeit ausübt, um sie durch

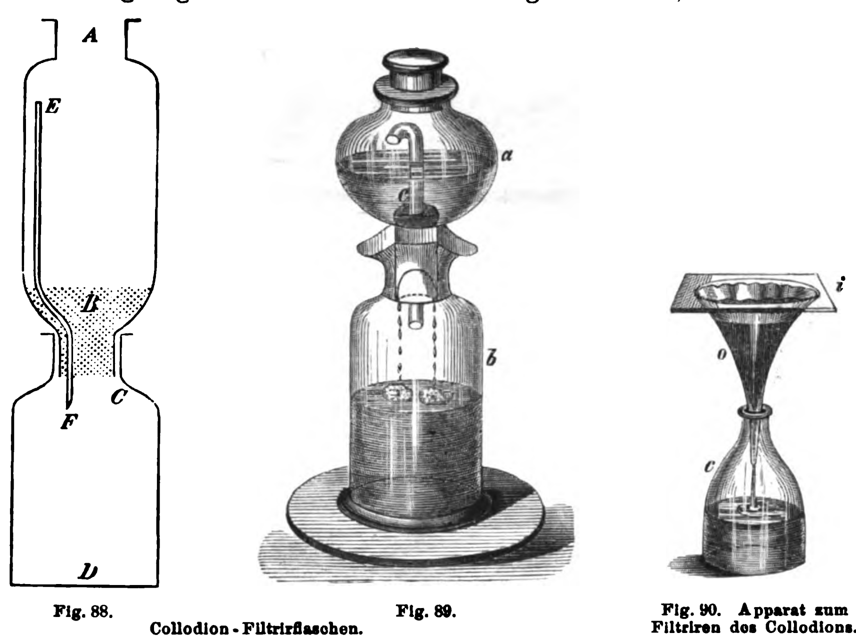


Fig. 88. Fig. 89. Collodion-Filtrirflaschen.

Fig. 90. Apparat zum Filtriren des Collodions.

die Poren des Filters zu pressen. Der Apparat ist so einfach, dass jeder Photograph ihn leicht erproben kann.

Durch Verdünnung der Luft in der Flasche geht die Filtration viel rascher vor sich. Fig. 91 zeigt einen derartigen Apparat: *d* eine dicke Kautschukplatte oder geschliffene Glasplatte, worauf das Glas *h* steht; darüber befindet sich die Glocke *u* mit dem doppelt durchbohrten Kork, welcher den Trichter und das Rohr *n* trägt. Bei *n* ist ein Kautschuk-Saugballon befestigt, mittels welchem die Luft in *u* ausgesaugt werden kann. Wird der Trichter *g* mit Baumwolle etc. verstopft, Collodion aufgegossen und dann die Luft ausgesaugt, so rinnt die Flüssigkeit in das Glas *h*. Besser als diese Vorrichtung ist jedenfalls eine sogen. Wasser-Luftpumpe.

Das filtrirte Collodion ist fast nie so klar und blank, dass man es sofort verwenden würde. Man muss es daher absetzen und klären lassen. Dieser mit dem Ablagern verbundene Vortheil ist allgemein bekannt

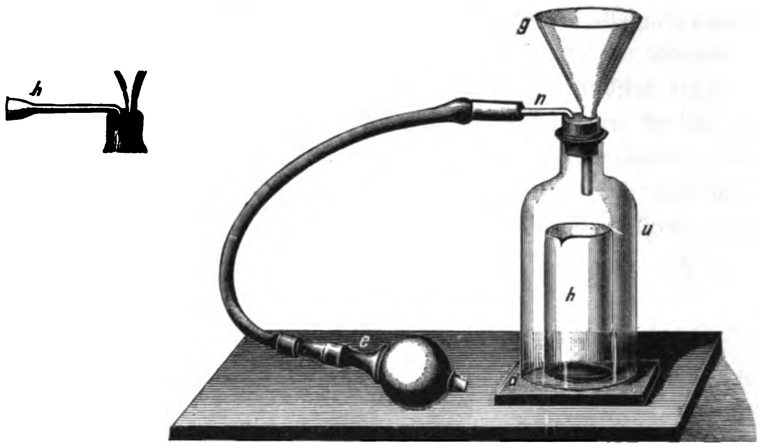


Fig. 91. Filtration mittels Verdünnung der Luft.

und oftmals wurde auf das durch das Filtriren nicht genügend zu vollziehende Reinigen des Collodions, dem das freiwillige Klären folgen müsse, hingewiesen [1]).

1) Z. B. von Desprats (Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 80), Kleffel (Handb. d. Phot. 1880. S. 64) u. A.

VIERZEHNTES CAPITEL.

DAS NASSE COLLODIONVERFAHREN.

Literatur:

Le Gray, Photographie. 1850; 1852; 3. Aufl. 1854. Barreswil et Davanne, Chimie Photographique. 2. Aufl. 1858; 4. Aufl. 1864; deutsch 1854; 1863. — Belloc, Traité de la photographie sur collodion. 1854. — Belloc, Les quatres branches de la photographie. 1855; 1858. — Belloc, Photographie rationelle. 1862. — Bingham, Instruction in the art of photography. 1855. — Blanquart-Evrard, La Photographie, ses origines, ses progrès etc. 1869. — Disdéri, Manuel opératoire de photographie sur collodion. 1854. — Disdéri, L'Art de la photographie. 1862; deutsch 1864. — Godard, ABC de la photographie sur collodion. 1854. — Hardwich, Manual of photographie chemistry. 5. Aufl. 1859; 7. Aufl. 1864; deutsch (Manual der photographischen Chemie) 1863; neu bearbeitet 1883 von Taylor. — Bollmann, Handbuch der Photographie. 1862. — Bollmann, Photographisch-chemikalisches Lexicon. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Hughes, The principles and practice of photography. 1861; 1864; 1876. — Martin, Repertorium der Photographie. 1846. — Martin, Handbuch der Photographie. 1851; 1857; 1865. — Chevalier, Photographie sur papier sec, collodion etc. 1857. — Legros, Encyclopédie de la photographie. 1856. — Legros, Le Soleil de la photographie. 1863. — Sheperd, Universal-Guide to photography. 1860. — Sutton, Collodion process. 1862. — Sutton, Practical details on a new wet collodion probess. 1873. — Sutton, Dictionary of photography. 1858. — Liesegang, Handbuch der Photographie auf Collodion. 3. Aufl. 1861. — Liesegang, Handbuch des photographischen Verfahrens. 1880. — Brebisson, Nouvelle Méthode photographique sur collodion. 1852; 1853. — Brebisson, Traité complet de photographie sur cdllodion. 1855. — Humphrey, practical manual of the collodion process. 1857. — Kleffel, Handbuch der practischen Photographie. 1859. 8. Aufl. 1880. — Krüger, Die Photographie. 1863; 1876. — Liébert, La Photographie en Amérique. 1864; 1874; 1884. — Monckhoven, Traité de photographie sur collodion. 1855. — Monckhoven, Traité général de photographie. 1856; 1863; 1880; deutsch 1864. — Schnauss, Photographisches Lexicon. 1860; 1883. — Towler, The Silver Sunbeam. 1864; 1869. — H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie. 1. Aufl. 1870; 3. Aufl. 1878. — Wilson's Photographics. 1881. — Abney, Instruction in Photography. 1882.

Das Princip des nassen Collodionverfahrens besteht darin, dass man eine Schicht von jodsalzhaltigem Collodion in Silbernitrat-Lösung badet und noch nass — also unter einer Schicht von Silbernitrat-

Lösung — exponirt und dann mit saurer Eisenvitriol- oder Pyrogallol-Lösung entwickelt.

Der Process ist ein solcher mit „physikalischer Entwickelung“, dessen Theorie im 1. Theile dieses Werkes bereits erläutert wurde (vergl. auch diesen Band, Seite 29).

I. Darstellung des jodirten Negativ-Collodions.

Unter „jodirtem“ oder richtiger „gesalzenem“ Collodion, resp. Negativ-Collodion, versteht man eine Lösung von Jod-, Bromsalz oder Gemischen dieser und ähnlicher Salze in Rohcollodion.

A. Die zum „Jodiren“ verwendeten Salze.

Die hierzu verwendeten Salze müssen in Alkoholäther löslich und ziemlich haltbar sein.

Die nebenstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die Löslichkeit und wichtigsten Eigenschaften der gebräuchlichsten Salze nach den Untersuchungen des Verfassers [1]), sowie deren chemische Formeln. Die Vertauschung eines der Salze in einer Vorschrift durch ein anderes muss nämlich im äquivalenten Verhältnisse erfolgen.

Dazu kommt noch:

Bromzink [2]) ($ZnBr_2$), krystallisirt schwierig. Jodzink [2]) (ZnJ_2), krystallisirt wasserfrei in Octaëdern, zersetzt sich an der Luft, wird feucht und gelb. Jodlithium ($LiJ \cdot 3\,aq$), Bromlithium, zerfliesslich, unbeständig. Alle sind in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich. Jodcalcium (CaJ_2) krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln (zersetzlich); ebenso Bromcalcium. In Wasser und Alkohol leicht löslich. — Jodmagnesium (MgJ_2) und Brommagnesium ($MgBr_2 \cdot 6\,aq$); beide enthalten Krystallwasser und zerfliessen schnell an der Luft.

Von Chlorsalzen löst sich besonders leicht in Alkohol oder Alkoholäther: Chlorlithium, dann Chlormagnesium (kommt wasserfrei [$MgCl_2$] und krystallisirt mit 6 *aq* vor; 1 Th. löst sich in 5 Th. Alkohol), Chlorcalcium (wasserfrei: $CaCl_2$ oder krystallisirt mit 6 *aq*), Chlorzink ($ZnCl_2$, zerfliesslich), Chlorstrontium kommt wasserfrei ($SrCl_2$) oder mit 6 Mol. Krystallwasser vor, es löst sich nur in wasserhaltigem, nicht in absolutem Alkohol. Weniger leicht löst sich in Alkohol: Chlorcadmium (krystallisirt: $CdCl \cdot 2\,aq$). Noch weniger: Chlorammonium; so gut wie nicht: Chlornatrium und -Kalium. Alle sind aber in Wasser leicht löslich.

1) Phot. Corresp. 1876. S. 92.

2) Bildet mit Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen leicht lösliche Doppelverbindungen ähnlich den Cadmiumdoppelsalzen (Gmelin's Handbuch d. Chemie. 6. Aufl. 1875. 3. Bd.).

1 Gewichtstheil des Salzes löst sich (nach Eder) bei 15 Grad C. in Gewichtstheilen:

Verbindung	Formel	Wasser	Alkohol absol. Dichte 0,794	Aether Dichte 0,729	Alkoholäther 1 Vol. : 1 Vol.
Bromcadmium, weisse Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser[1]), an der Luft allmählich verwitternd	$Cd\,Br_2 \cdot 4\,H_2O$	0,94	3,4	250	16
Bromammonium, weisses Krystallpulver, wird an der Luft feucht und reagirt stets sauer	$NH_4\,Br$	1,29	31,5	890	112
Bromnatrium, zerfliessliche Krystalle .	$Na\,Br \cdot 2\,H_2O$	1,10	15,9	1200	—
Bromkalium, luftbeständige Würfel . .	$K\,Br$	1,62	750	5000	1700
Jodcadmium, luftbeständige Schuppen, das haltbarste Jodsalz	$Cd\,J_2$	1,13	0,98	3,6	2,0
Jodammonium, weisses Pulver, welches (besonders an Licht und Luft) bald gelb und feucht wird	$NH_4\,J$	0,60	4,0	210	20
Jodnatrium, zerfliessliche Krystalle . .	$Na\,J \cdot 2\,H_2O$	0,55	12,0	360	—
Jodkalium, ziemlich beständige Würfel	KJ	0,71	68,3	370	120
Einfach - Ammonium - Cadmiumbromid, sehr beständige Nadeln	$2\,NH_4\,Br \cdot 2\,Cd\,Br_2 \cdot H_2O$	0,73	5,3	280	24
Vierfach - Ammonium - Cadmiumbromid, luftbeständig	$4\,NH_4\,Br \cdot Cd\,Br_2$	0,96	zerfällt damit		
Einfach-Natrium-Cadmiumbromid, luftbeständig	$2\,Na\,Br \cdot 2\,Cd\,Br_2 \cdot 5\,H_2O$	1,04	3,7	190	—
Einfach - Kalium - Cadmiumbromid, verwitterte Säulen	$K\,Br \cdot Cd\,Br_2 \cdot H_2O$	0,79	zerfällt damit		
Vierfach - Kalium - Cadmiumbromid, rhomboëdrische Krystalle	$4\,K\,Br \cdot Cd\,Br_2$	1,40	zerfällt damit		
Einfach - Ammonium - Cadmiumjodid, farblose Nadeln, ganz luftbeständig	$2\,NH_4\,J \cdot 2\,Cd\,J_2 \cdot H_2O$	0,90	0,88	2,4	—
Zweifach - Ammonium - Cadmiumjodid, farblose Würfel, weniger beständig als das vorige	$2\,NH_4\,J \cdot Cd\,J_2\,2\,H_2O$	0,58	0,70	8,9	1,8
Zweifach - Natrium - Cadmiumjodid, zerfliessliche Nadeln	$2\,Na\,J \cdot Cd\,J_2 \cdot 6\,H_2O$	0,63	0,86	10,1	—
Einfach - Kalium - Cadmiumjodid, luftbeständige Krystalle	$KJ \cdot Cd\,J_2 \cdot H_2O$	0,94	—	—	—
Zweifach - Kalium - Cadmiumjodid, luftbeständige Octaëder	$2\,KJ \cdot Cd\,J_2 \cdot 2\,H_2O$	0,73	1,4	24,5	4,5

Da Bromkalium in Alkoholäther schwer löslich ist und es sich immer bildet, wenn irgend welche Bromsalze mit Kaliumsalzen zusammenkommen, so ist es nicht möglich mit Kaliumsalzen ein Negativcollodion stark zu bromiren. Am geeignetsten ist hierzu ein Gemisch von Bromcadmium und -Ammonium oder das Doppelsalz der beiden, welches sehr schön krystallisirt und beständig ist. — Das einfache

1) Bei 100 Grad C. verlieren sie 2 Mol. aq., bei 200 Grad C. alles Wasser. Sublimirtes Bromcadmium bildet wasserfreie Schuppen; dasselbe kommt (trotz der Anempfehlung Hesse's. Phot. Corresp. 1865. S. 301) nicht in den Handel.

Ammonium-Cadmiumbromid wurde vom Verfasser 1876 zuerst rein dargestellt, analysirt und in die Photographie eingeführt [1]).

Die verschiedenen Metalljodide und Bromide beeinflussen das Collodion in Bezug auf Dickflüssigkeit, Haltbarkeit, Zähigkeit des Häutchens, der Empfindlichkeit, Intensität und Farbe des Bildes. Cadmiumsalze machen es dickflüssig, geben aber ein sehr haltbares Collodion, Ammonium- und besonders Natriumsalze machen es dünnflüssig und zersetzen sich bald unter Rothfärbung, Kaliumsalze ändern die Consistenz wenig und sind haltbarer als die beiden letzteren, Zink- und Calciumsalze machen es dünn und wenig haltbar.

Die Lichtempfindlichkeit, sowie auch die Schnelligkeit, womit sich die nassen sensiblen Collodionschichten entwickeln, hängen nicht nur von der Quantität der Jodirung (s. S. 221), sondern auch von der Natur der Jod- und Bromsalze ab. So z. B. geben Negativcollodien, welche mittels Kalium- oder Cadmium-Kaliumsalzen hergestellt sind, weniger lichtempfindliche Schichten, als Cadmium-Ammonium-Collodion, oder Lithium- und Strontium-Collodien (resp. *Cd* + *Li*- oder *Cd* + *Sr*-Collodion); ja die beiden letztgenannten sind in der Regel (unter sonst gleichen Umständen) sogar noch etwas empfindlicher als die Cadmium-Ammonium-Collodien. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass die verschiedenen Jodsalze sehr verschieden hygroskopisch sind und beim Verdunsten der jodbromsalzhaltigen Collodionschicht mehr oder weniger lang flüssig bleiben. Die Cadmium-Ammonium-Doppelsalze bleiben beim Verdunsten des Collodions länger in wässerigflüssigem Zustande als Kaliumsalze und in noch höherem Masse ist das erstere bei Lithium- oder Strontium-Cadmiumjodid der Fall. Sind aber zerfliessliche Jodbromsalze unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit in der Negativcollodionschicht vorhanden, so scheint diese wasserhaltige Masse bei der Doppelzersetzung im Negativsilberbade empfindlichere Jodbromsilberschichten zu geben.

Am gebräuchlichsten sind Gemische von Cadmiumsalzen mit Ammoniumsalzen. Am besten ist es, wenn die Gemische sich der Zusammensetzung eines Doppelsalzes nähern, z. B. Ammonium-Cadmiumjodid und -bromid. In der Regel sind diese Gemische leichter löslich als die einzelnen Salze [2]) (s. obige Tabelle).

---

1) Phot. Corresp. 1876. S. 93. Zur Darstellung von einfach Ammonium-Cadmiumbromid löst man 10 Th. Bromammonium und 35 Th. Bromcadmium in Wasser auf und dampft zur Krystallisation ein.

2) Es ist lange bekannt, dass Cadmiumsalze die Löslichkeit der Kaliumsalze im Collodion vermehren z. B. Hardwich (Manual of Phot. Chem. 1859; deutsch 1864. S. 125).



Collodion mit Jodkalium allein[1]) wurde nur in älteren Büchern empfohlen[2]), später nicht für sich allein verwendet[3]). Es färbt sich bald roth (in 2 bis 3 Wochen) und gibt dann unempfindliche, harte Platten. Dasselbe gilt für Jodammonium[4]), welches zarte Bilder gibt, aber sehr unbeständig ist. Auch Gemische dieser Salze mit deren Bromsalzen zeigen ähnliches Verhalten.

Cadmiumsalze im Collodion wurden von Laborde 1853 eingeführt und namentlich Bromcadmium mit Alkalijodiden (z. B. Jodkalium) zu mischen empfohlen[5]), sowie er auch Jodcadmium besonders pries[6]). Collodion mit Cadmiumsalzen allein schrieb Monckhoven schon 1855 vor[7]), später besonders H. W. Vogel als „Aequivalent-Collodion“[8]), welches jahrelang haltbar und von allen das beständigste ist; leider machen sie das Collodion etwas dickflüssig, vertragen wenig Wasser im Collodion und vermindern die Brillanz, weshalb man die Cadmiumsalze in der Regel mit Ammonium-, Kalium- oder anderen Salzem mischt (s. S. 224).

Natriumsalze scheint zuerst Laborde 1857 versucht[9]) zu haben und Maywell Lyte verwendete 1861 eine Jodirung von Jodnatrium mit Jod- und Bromcadmium. Die Natriumcollodien ähneln in ihren Eigenschaften denen mit Kaliumsalzen. Das Jodnatrium ist in Alkoholäther leicht, das Bromnatrium aber schwer löslich. Die Collodien lassen sich vermöge der leichten Löslichkeit des ersteren stark jodiren[10]), werden

---

1) Man sättigt 1½ Proc. Rohcollodion (Alkoholäther 1 : 1) mit Jodkalium. Es lösen sich ungefähr 0,8 bis 0,9 Proc. Jodkalium.

2) Le Gray schrieb 1852 Jodkalium oder Jodammonium vor („Photographie“ 1852. S. 94), später empfahl er Jodzink („Photographie“ 1854. S 94).

3) Die geringe Löslichkeit bewog Gaudin schon 1857 zum Aufgeben des Jodkalium (Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 135; aus La Lumière 1857. S. 181).

4) War von Bingham bald nach Le Gray empfohlen (Compt. rend. 1852. No. 19). Es arbeitet nicht so kräftig wie Jodkalium, wie schon Montizon fand (Cosmos. 1854. S. 213).

5) Laborde und Brebisson versuchten auch $FeBr_2$, $NiBr_2$, $ZnBr_2$, $HgBr_2$, fanden aber $CdBr_2$ am passendsten (La Lumière 1853. No. 29).

6) Er zog es der Haltbarkeit wegen dem KJ, NaJ, NH_4J, BaJ_2, ZnJ_2, Al_2J_6, FeJ_2 vor (Bull. Soc. franç. 1857. S. 98. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 265.

7) Monckhoven, Traité de phot. 1855.

8) Vogel löst 1 g Bromcadmium und 5 g Jodcadmium in 90 ccm absolutem Alkohol auf und mischt 270 ccm 2proc. Rohcollodion hinzu (Vogel's Lehrbuch der Phot. 1. und 2. Aufl.).

9) Bull. Soc. franç. 1857. S. 98.

10) H. W. Vogel's Recept s. Lehrbuch der Photographie. 3. Aufl. 1878. S. 282; aus Phot. Mitth. 1865. S. 111.

aber bald dünnflüssig. Meynier brachte 1866 ein Gemisch von *NaJ*, CdJ_2 und $CdBr_2$ als „Bromojodurecadmicollodique" in den Handel[1]).

Lithiumsalze wurden wohl zuerst von Schnauss (1860) empfohlen[2]) und Lithiumcollodion besonders von Liesegang in den Handel gebracht; sie arbeiten mit Cadmiumsalzen combinirt gut, aber sind nicht sehr beständig. Man verwendete Lithiumsalze zu „Rapidcollodion", denn sie machen das Negativcollodion (für Halbtonbilder) ein wenig empfindlicher als Cadmiumammoniumsalze, jedoch weniger haltbar. Eine gute Vorschrift für Lithiumcollodion ist folgende: 6 g Jodlithium, 3 g Jodammonium und 1,2 g Bromammonium werden in 175 ccm Alkohol gelöst und 1 Vol. dieser Lösung mit 3 Vol. Rohcollodion (2 Proc.) vermischt.

Der hohe Preis der Lithiumsalze und die verhältnissmässig geringe Haltbarkeit derselben sind die Veranlassung, dass dieselben nur in sehr geringem Masse verwendet werden.

Bromzink bewährt sich wohl für Collodion-Emulsionen gut, aber Jod- und Bromzink[3]) kam im nassen Collodionverfahren bald ausser Gebrauch.

Strontiumsalze wurden im Negativcollodion von Liesegang (Phot. Archiv. 1869. S. 74) empfohlen; er verwendete Jodstrontium, gemischt mit Jod- und Bromcadmium. Das Strotiumcollodion ist sehr empfindlich und gibt sehr schleierlose contrastreiche Negative, weshalb man in neuester Zeit zur Herstellung von Rasternegativen für Autotypie wieder auf dasselbe zurückkam. Eine gute Vorschrift ist die folgende: 10 g Strontiumjodid und 1,8 g krystallisirtes Cadmiumbromid werden in 200 ccm Alkohol gelöst und filtrirt. Hiervon wird 1 Vol. mit 3 Vol. dicken Rohcollodions vermischt (Eder, Phot. Corresp. 1895. S. 167). Manche Collodien, welche nicht genügende Consistenz besitzen, vertragen diese starke Salzung mit Jodstrontium nicht, sondern geben im Silberbade Andeutungen von marmorartigen Flecken; in diesem Falle fügt man Rohcollodion zu oder vermischt das Strontiumcollodion mit gleichen Theilen von Eder's „Cadmium-Ammonium-Collodion für Halbtonreproductionen" (s. S. 228).

Für Negativcollodien versucht, aber später in der Praxis nicht angewendet oder wieder aufgegeben wurden die Jodide oder Bromide

1) Phot. Archiv. 1867. S. 17. Phot. Corresp. 1870. S. 111.

2) Phot. Archiv. 1860. S. 62.

3) Anfangs empfohlen von Le Gray (1854); ZnJ_2 und $CdBr_2$ von Mayall (1855) etc. — Zinksalze geben zart zeichnende Collodien, die aber wenig haltbar sind. — In neuerer Zeit ist Zinkcollodion fast nie benutzt. Dagegen gibt Liébert in seiner „Photographie en Amerique" (1878) viele Vorschriften mit diesem Salze.

von Nickel[1]), Barium[2]), Magnesium[3]), Calcium[4]), Aluminium[5]), Eisen[6]).

Arsensalze[7]), organische Jodirungssalze[8]) konnten sich gleichfalls nicht Bahn brechen.

B. Wirkung von freiem Jod oder Brom im Negativcollodion.

Freies Jod im Collodion ändert dessen Eigenschaften in charakteristischer Weise. Es färbt dasselbe blutroth, drückt die Empfindlichkeit der Platte herab, bewirkt aber grössere Klarheit und vermehrt die Contraste. Diese Wirkung wurde schon von Le Gray (1852), Belloc (1854) u. A. erkannt und Gaudin[9]) wies 1855 darauf hin, dass Salpetersäure im Negativ-Silberbade im ähnlichen Sinne wirkt[10]). Man setzt besonders für schön transparente Bilder, z. B. Glaspositive, sowie

1) S. Note 5 auf Seite 215.

2) Wenderoth, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 46. Laborde hatte BaJ_2 schon 1857 als sehr zersetzlich erkannt.

3) Brommagnesium von Belitzki 1858 (Horn's Journ. Bd. 10, S. 31) empfohlen; MgJ_2, $MgBr_2$ und NH_4Br von Mayall, Heich u. A. anfangs empfohlen, von Mayall später (1860) verworfen (Horn's Journ. Bd. 13, S. 76).

4) Bromcalcium von Berry empfohlen (Horn's Journ. 1855. Bd. 4, S. 47); CaJ_2 neben *Cd*- und *Na*-Salzen von Köhnke (Bühler's Memorial. 1868) etc.

5) Jodaluminium versucht von Laborde (Bull. Soc. franç. 1857. S. 98. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 267); Jod- und Bromaluminium von Draper (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 270) u. A.

6) Sowohl Eisenchlorid als -jodür lösen sich in Alkohol. Jodeisen wurde zuerst von Wood 1844 in der Papierphotographie angewendet (s. d. Band S. 129). Brebisson (ibid.), Weiler (1857, Horn's Journ.) u. A. setzten es dem Jodkalium-Collodion als Beschleuniger zu. — Aber nur anfangs wirkt Eisenjodür als Beschleuniger, es reducirt bald das Silberbad (Hardwich) und macht das Collodion gallertartig (Couillard, Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 174). — Bromeisen fand Monckhoven ganz untauglich (Horn's Journ. 1858. S. 17); auch Schnauss verwarf die Eisensalze im Collodion.

7) Kingsley in Paris setzte anfangs der fünfziger Jahre als Beschleuniger Arsenjodid und -bromid zum Jodsalzcollodion (Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 215). Sutton fand, dass dadurch die Bilder kräftiger, die Farbe des reducirten Silbers schwärzer wurde (Phot. Notes. 1860. S. 157. Kreutzer's Zeitschr. Bd. 3, S. 10). Das Collodion verdirbt damit bald.

8) Babo schlug 1855 Jodtetraäthylammonium im Collodion vor (Poggendorff's Annal. Bd. 97 [173], S. 499); Hardwich fand es sehr beständig. Monckhoven versuchte 1860 Jodoctyl ohne, Jod- und Bromäthylammin aber mit Erfolg (Phot. Arch. 1861. S. 72) und brachte solches Collodion gemischt mit *Cd*-Salzen 1873 in den Handel (Phot. Corresp. 1873. S. 125), gab es später aber selbst auf. — Jodwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Anilin sind ohne Nutzen (Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1877. S. 9).

9) Horn's Phot. Journ. 1855. S. 84.

10) In der That macht Jod, sowie es mit Silbernitrat zusammenkommt, Salpetersäure frei.

für Reproductionen von Kupferstichen, welche sehr klare Schwärzen haben sollen, zum gewöhnlichen Negativcollodion einige Tropfen alkoholischer Jodtinctur (bis zur dunkelgelben oder gelbrothen Farbe) zu. 3 bis 4 Tropfen conc. Salpetersäure pro Liter Negativcollodion wirken ähnlich, indem sie rasch Jod frei machen; Eisessig wirkt ähnlich, aber weniger energisch [1]).

Freies Brom wirkt ähnlich wie Jodtinctur, weil es aus den Jodiden Jod frei macht [2]); auch Bromwasserstoffsäure bewirkt Klarheit der Negative [3]).

C. Verschiedene Zusätze zum Negativcollodion.

Viele Substanzen wurden dem jodirten Negativcollodion zugesetzt, entweder als „Beschleuniger" oder als Mittel zur Vermehrung der Intensität, Klarheit etc. Es sind zu nennen: Essigsaures Natron [4]), essigsaures Blei [5]), salpetrigsaures Blei [6]), salpetrigsaures Kali oder Natron [7]), Chlorplatin [8]), Bromgold [9]), Chlorgold [10]), Gallussäure [11]), Tannin [12]), phosphorigsaures Kali sowie unterphosphorigsaures Natron [13]), salpetersaures

1) Von Brebisson empfohlen. — Wilde schlug den Zusatz von einigen Tropfen folgender Lösung vor: 1 Th. Eisessig, 1 Th. Alkohol, 1/2 Th. Jod (Phot. Mitth. 1869. S. 27).

2) Vergl. Eder (Phot. Corresp. 1878. S. 211; 1879. S. 132). — Pascalis setzte dem Negativcollodion 1854 „bromirten Aether" zu (Horn's Journ. Bd. 2, S. 26); Barié reines Brom (Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 69), ebenso Keith (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 131); Liébert (Phot. en Amérique. 1878. S. 453) und Wilde (Phot. Corresp. 1879. S. 110) „bromirten Alkohol" d. i. 1 Th. Brom und 8 Th. Alkohol.

3) Simpson, Brit. Journ. Bd. 7, S. 22. Kreutzer's Zeitschr. 1860. S. 6.

4) Macht das Bild rasch erscheinen (Parr, Horn's Journ. 1846. Bd. 6, S. 40. Heinlein's Photographicon. 1864. S. 63) und wurde von Dr. Heid zu seinem in den siebziger Jahren beliebten „Wiener Momentcollodion" zugesetzt.

5) Phot. Archiv. 1861. S. 238.

6) Für Entwickelung mit Gallussäure (Laborde, Monckhoven's Traité general de Phot. 1846. S. 169).

7) Vermehrt die Intensität und kürzt die Expositionszeit ab (Hardwich, Manual. S. 129; Sahler).

8) Vermehrung der Intensität.

9) Macht empfindlich, aber sehr schleierig (Berry).

10) Empfohlen von Barnes (vergl. Davis, Heinlein's Photographicon. 1864. S. 63). Dieselben Fehler wie voriges.

11) Auf 1 Liter Negativcollodion 10 ccm alkoholische Gallussäurelösung (1:1000) erklärten manche als Beschleuniger, andere erhielten Schleier (Monckhoven's Traité. 1846. S. 169. Bovey, Phot. Arch. 1870. S. 92).

12) Aehnlich wie voriges Mittel (Phot. Archiv. 1861. S. 238).

13) Als Beschleuniger (Sahler, Brit. Journ. Phot. Bd. 9, S. 331. Bollmann's Phot. Monatshefte. 1863. S. 101).



Uranoxyd[1]), Jodstickstoff[2]), Harnstoff[3]), Creosot[4]), Aldehyd[5]), Chloroform[6]), Jodoform[7]), Chloralhydrat[8]), Glycerin[9]), Zucker[10]), essigsaures Morphin[11]), Leberthran[12]), Benzin, Hellenin, Terpenol[13]), Anilin[14]), Kampher[15]), Seife[16]), fettsaures Silberoxyd[17]), Carbolsäure[18]), Glycyrrhizin[19]), Nelkenöl[20]), Harz gekocht mit Ammoniak[21]), alkoholische

---

1) Soll altes schlechtes Negativcollodion restauriren (Fink, Phot. Corresp. 1865. S. 186).

2) Als Beschleuniger?! (Bull. Soc. franç. 1873. S 83.)

3) Hase, Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 15 und 23.

4) Archer, Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 18.

5) Soll nach Conduché beschleunigen, nach Babo verzögern, nach Monckhoven indifferent sein, dagegen nach Feyerabend Schleier verursachen (s. S. 240).

6) Soll das Häutchen structurlos machen, namentlich Netzbildung beseitigen; Zusatz von 1 bis 5 Procent (Shabold, Journ. Phot. Soc. London. 1855. S. 56. Patrik, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 261).

7) Soll die Schicht poröser machen (Hockin 1852), aber die Empfindlichkeit vermindern (Hardwich, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 253).

8) Soll klären und empfindlicher machen (Brit. Journ.; Liesegang, Phot. Archiv. 1870. S. 93).

9) Zusatz von 1 bis 5 Procent Glycerin erhält die Platten lange feucht und macht ein wenig empfindlicher (zuerst Pollack, Kreutzer's Jahrber. 1850. S. 64, dann Carbutt, Philadelphia Phot. 1977). Nach einigen Tagen verdirbt es allmählich.

10) 1 Procent soll empfindlicher machen (Bull. Assoc. Belge Phot. 1875. Bd. 1, S. 255).

11) Vermehrung der Empfindlichkeit (Phot. Archiv. 1867. S. 233).

12) Beschleuniger (Hallenbeck, Phot. Mitth. 1872. Bd. 8, S. 188. Barner, Journ. Phot. Soc. London. 1860. S. 215).

13) Alle drei sollen haltbar machen (Hallenbeck s. vorige Note).

14) Beschleuniger (Schwier).

15) Besonders für Ambrotyp- oder Pannotyp-Collodion. 1 g Kampher auf 500 ccm Collodion (Cutting 1855. Dingler's Journ. Bd. 136, S. 206. Heinlein, Photographicon. 1864. S. 65. Liébert, Phot. en Amerique. 1878. Prümm, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 102.

16) Simpson (Phot. Mitth. 1867. Bd. 3, S. 210).

17) Niederschlag von Seife und Silbernitrat; soll grössere Feinheit bewirken (Courtenay).

18) Beschleuniger; verdirbt das Silberbad (Voyle, Phot. Arch. 1868. S. 279).

19) Bestandtheil der Süssholzwurzel. Schon zwei Tropfen einer alkoholischen Lösung (1:85) pro 30 ccm Negativcollodion ändern die Farbe des Silberniederschlages und machen intensiver (Hardwich, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 103).

20) Vier Tropfen pro 30 ccm alten Negativcollodions sollen die Empfindlichkeit erhöhen; auch Steigerung der Intensität (Hadow 1854, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 251. Hardwich's Manual). — Der als Beschleuniger in den funfziger Jahren verkaufte „Liqueur Johnson No. 2“ enthielt etwas ätherisches Oel.

21) Gibt sehr intensive Bilder (Hardwich).

Wachslösung oder Coroleïn[1]), Guttapercha[2]). Ueber Nitroglucose s. S. 120. — Alle diese Zusätze haben bei ihrer Anwendung in die Praxis meistens unregelmässige Resultate gegeben und mehr Schaden als Nutzen gebracht.

Der Zusatz von Farbstoffen in das Negativcollodion für das nasse Collodionverfahren hat den Zweck, farbenempfindliche (orthochromatische) Schichten herzustellen und zu diesem Zwecke haben sich Eosinfarben gut bewährt (s. orthochromatisches Collodionverfahren). Die zu anderen Zwecken früher vorgeschlagenen Färbungen des Collodions[3]) haben sich nicht bewährt.

D. Ueber das beste Verhältniss von Jod-, Brom- und Chlorsalz im nassen Collodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwickelung.

Reines Jodcollodion[4]) ist empfindlicher als Bromcollodion[5]) und dieses wieder mehr als Chlorcollodion; das erstere silbert sich im Silberbade viel rascher als das zweite. Ueber das Verhalten gegen das Sonnenspectrum s. Bd. I, Erste Abth., S. 241.

In der photographischen Praxis haben sich am besten Jodbrom-Collodien mit überschüssigem Jodsalz bewährt. Jodbrom-Collodion gibt mehr Details in den Schatten; Jodcollodion erzeugt leicht Härten und solarisirt schneller. Man sagt: „Jodcollodion ist empfindlicher für starke, Jodbrom-Collodion für schwache Lichtstrahlen“ [6]); nach neuerer Auf-

---

1) Soll in kleinen Mengen empfindlicher machen (wahrscheinlich zuerst von Halphen in „La Lumière“ im Januar 1854, dann von Lespiault, Lumière Juli 1854 angegeben). — Darstellung von Coroleïn Bd. II, S. 80.

2) Fry bewahrte Collodion absichtlich in Guttaperchafläschchen auf, um es dicker zu machen (Kreutzer's Jahrber. 1851. S. 89). Man versuchte auch Zusatz von der Lösung in Chloroform oder Essigäther.

3) Die Idee Collodion zu färben hatte zuerst Milton Sanders, welcher mit Curcuma das Collodion gelb färbte (sogen. Xantho-Collodion), um die Schicht photographisch undurchsichtbar und die Bilder zarter zu machen (Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 106). — Anilinroth wollte Aitken (Phot. Mitth. Bd. 11, S. 18) und Cooper dem Collodion als Mittel gegen Lichthöfe zusetzen (s. Bd. II, S. 59); Eosin wurde von Waterhouse (Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 16) zuerst versucht, Methylviolett von Scottelari zu $^{5}/_{100}$ pro mille zugesetzt (Phot. Mitth. Bd. 14, S. 208), ohne dass andere besonders reussirten.

4) In den Anfangszeiten des Collodionverfahrens bis Ende der funfziger Jahre fast ausschliesslich benutzt.

5) Laborde versuchte 1853 reines Bromcollodion (Lumière. 1853. S. 29). Desgleichen Berry (1854; Dingler's Journ. Bd. 131, S. 467; Bd. 132, S. 79); Sutton (Phot. Archiv. 1871. S. 84) u. A. Es wurde niemals in der Praxis angewendet, weil es keine Brillanz gibt.

6) Carey Lea (Phot. Archiv. 1867. S. 280, aus Philadelphia Photogr.): H. W. Vogel (Phot. Mitth. 1871. 1871. Bd. 7, S. 295).

fassung ist beim Jodbromcollodion eine geringere Anfangswirkung zur Erzeugung des ersten Lichteindruckes erforderlich, als beim Jodcollodion, welches eine verhältnissmässig grössere Lichtintensität zur Erzielung einer deutlichen photochemischen Anfangswirkung bedarf. Reines Jodcollodion wird für Reproductionen von Karten etc. mit Vorliebe verwendet und wird hierfür z. B. an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, sowie im k. k. militär-geographischen Institute zu Wien verwendet. Für Halbtonbilder sind Jodbromcollodien vorzuziehen (Eder).

Für die Porträt-, Landschafts-Photographie etc. hatte die Einführung von Bromsalz ins Jodcollodion, welche um 1850 geschah [1]), die günstigsten Folgen.

Das Verhältniss vom Bromsalz zum Jodsalz ist seit 1851 [2]) ungefähr dasselbe geblieben, nämlich 1 Theil zu 3 bis 5 Theilen. Am genauesten lässt sich dies durch Aequivalentzahlen ausdrücken, was Heish [3]) und besonders H. W. Vogel durchführten. Vogel erklärt für Halbtonbilder 1 Aeq. Brom auf 5 Aeq. Jod am besten; mehr Jod gibt sehr intensive Lichter, viel Brom arbeitet dünner, ja kann sogar einen weisslichen Schleier (sogen. „Bromschleier") geben. Dieses Verhältniss hatte sich für Porträt-Collodion bewährt, solange man noch mit nassen Platten arbeitete. Gegenwärtig wird Jodbrom-Collodion nur noch in Reproductionsanstalten als „weich arbeitendes Collodion" für Halbtonbilder verwendet und zwar bewährt sich das genannte Verhältniss hierzu am besten (Eder).

Obwohl Jodchlor-Collodion für Halbschatten empfindlicher ist, als Jodcollodion, so steht es doch hinter dem Jodbrom-Collodion zurück;

---

1) Ueber die erste Einführung von Brom im Jahre 1840 s. Bd. I, Abth. I, S. 142, ferner Bd II, S. 116. — Die Frage nach der ersten Anwendung von Bromsalzen im Collodion wurde 1860 zu einer brennenden, als Tomlinson, welcher das von Cutting und Turner im Juli 1854 in den Vereinigten Staaten von Nordamerika für die Anwendung von Bromsalzen im Collodion erworbene Patent gekauft hatten, für die Erlaubniss hierzu jährlich nicht weniger als 50 bis 200 Dollars von jedem Photographen verlangte und seinen Plan mit der Unterstützung der Gerichte durchzuführen suchte. Da Cutting beanspruchte seine Erfindung im Frühjahre 1852 gemacht zu haben, so war es von Wichtigkeit zu beweisen, dass schon vor 1852 Bromsalze im photographischen Collodion angewendet wurden (Phot. Archiv. 1860. S. 189; 1866. S. 337 und 396). Es gelang den Nachweis zu liefern. In der zweiten Auflage der „Chimie photographique par Barreswil et Davanne 1851" wird gesagt: „Manche Photographen setzen ihrem Collodion ein lösliches Bromsalz (Bromcadmium, -ammonium oder -kalium) zu ... das Bromsilber gibt das Grün besser wieder ... Man nimmt gewöhnlich auf 4 Theile Jodsalz 1 Th. Bromsalz ..."

2) S. vorige Anmerkung.

3) Heish, Elements of phot. 1863.

es wurde öfters versucht [1]), hat sich aber nicht eingebürgert, ausser für Karten-Reproductionen, wozu es im militärgeographischen Institut in Wien während einiger Zeit benutzt [2]), jedoch gegenwärtig durch das reine Jodcollodion verdrängt wurde.

Fluorsalze wurden in der irrigen Voraussetzung dem Collodion zugesetzt, dass Fluornatrium und Silbernitrat Fluorsilber bilden, was nicht der Fall ist [3]); man glaubte in den Fluorsalzen einen Beschleuniger gefunden zu haben [4]), jedoch scheint dies bloss der meistens vorhandenen alkalischen Reaction der unreinen Fluoride zuzuschreiben zu sein.

Cyansilber ist ohne Nutzen, desgleichen Lösungen von Bromsilber in Cyankalium [5]). Andere Silbersalze s. Bd. II, S. 57 und 58.

E. Ueber die Quantität der Jod-Bromsalze im Negativcollodion.

Mit der Quantität der Jod-Bromsalze im Negativcollodion steigt bis zu einer gewissen Grenze (nämlich $1^1/_2$ bis 2,2 Proc. der Salze) die Empfindlichkeit. Darüber hinaus arbeitet das Negativcollodion (mit $1^1/_2$ bis 2 Proc. Pyroxylin) nicht empfindlicher, sondern intensiver aber unempfindlicher und überdies geben zu stark gesalzene Negativcollodien mormorartige Flecken im Silberbade, weil die Collodionhaut die allzu reichliche Jodsilbermenge nicht festzuhalten vermag; in diesem Falle muss man Rohcollodion zusetzen oder zähflüssigeres Collodion verwenden. Im Allgemeinen verträgt Collodion mit $1^1/_2$ Proc. Pyroxylin 2 Proc. Ammonium-Cadmium-Doppelsalz und 2,2 Proc. Cadmiumsalze (Eder und Tóth [6]); dickes und pyroxylinreiches Collodion jedoch mehr (H. W. Vogel, Zettnow [7]). Salzarme Collodien geben zartere, dünnere Bilder.

---

1) Heish (ibid. 1863. S. 216) und Van der Beck (Phot. Archiv. 1864. S. 393) benutzten für Kupferstich-Reproductionen Jodammonium mit $^1/_{10}$ Chlorcalcium; Newton nahm Chlor-, Brom- und Jodcadmium (Phot. Mitth. 1875. S. 227).

2) 1,6 g $CaCl_2$, 7,8 g CdJ_2, und 4,7 g NH_4J werden in 100 ccm Alkohol gelöst und zu Collodion (aus 15,6 g Pyroxylin, 500 ccm Aether und 400 ccm Alkohol) gegeben. Entwickler s. unten (Volkmer's Technik der Reproduction. 1880, aus Mitth. über Gegenstände des Artilleriewesens).

3) G. Wolfram zeigte, dass beide unverändert neben einander bestehen (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 32).

4) Bingham, Blanquart, Hunt u. A. (vergl. Martin's Handb. d. Phot. 1857; Schnauss, Phot. Nachschlagebuch).

5) In den fünfziger Jahren öfters empfohlen z. B. Laborde (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 20).

6) Phot. Corresp. 1876. S. 98.

7) H. W. Wogel's Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. 1878. S. 131.



F. Die Selbstzersetzung von jodirtem Negativcollodion und die Restauration desselben.

Das jodirte Collodion ändert sich je nach der Natur der angewendeten Salze binnen einigen Wochen bis mehreren Monaten. Die farblose Flüssigkeit wird gelb und allmählich roth; die damit präparirten Platten sind weniger empfindlich und arbeiten härter, contrastreicher, geben gute Strichreproductionen, sind aber für zarte Halbtonbilder dann weniger brauchbar. Mit der Zeit wird das Negativcollodion dunkelroth, wird dünnflüssig und gibt mürbe, wenig widerstandsfähige Schichten, indem die Zersetzung sich auch auf das Pyroxylin selbst erstreckt.

Frisches Negativcollodion, welches durch Jodzusatz roth gefärbt wurde, wirkt nicht identisch wie altes, welches freiwillig roth geworden ist. In letzterem sind nämlich ausser freiem Jod noch Zersetzungsproducte des Pyroxylins organischer Natur vorhanden, welche das Silberbild mehr schwärzlich färben und intensivere Negative verursachen [1]). Die Veränderungen im alten Jodsalz-Collodion sind complicirt und untenstehende Note hebt das Wichtigste hervor [2]).

Altes, roth und sauer gewordenes Jodbrom-Collodion, welches hart und unempfindlich arbeitet, ist am besten bei Seite zu stellen, indem durch alle Restaurirungsmittel das alte Collodion niemals die Empfindlichkeit und Zartheit eines frisch jodirten erreicht. Eine theilweise Restaurirung kann erreicht werden durch Mischen mit ganz frischem Jodbrom-Collodion, Cyankalium [3]), Ammoniak [4]), Natriumcarbonat [5]),

---

1) Diese Erscheinung beobachtete schon Hardwich 1850 (Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 172. Journ. Phot. Soc. London. 1856. S. 201).

2) Jodsalzhaltiges Collodion wird mit der Zeit unter Jodausscheidung roth: 1. Wenn das Pyroxylin oder der Aether sauer waren; 2. Wenn das Collodion, namentlich in halbvollen Flaschen, im Lichte steht und der Aether „ozonisirt". 3. Die Hauptursache ist die Wechselwirkung von Jodkalium etc. mit Pyroxylin, wobei das letztere Salpetersäure abgibt und Kaliumnitrat, Jod, ein stickstoffärmeres Pyroxylin (z. B. wie Verfasser fand, den Stickstoffgehalt um 1 bis 2 Proc. vermindert) erzeugt, welches dünnflüssiger ist und mürbere Schichten gibt, wobei als Nebenproduct humusartige in Wasser lösliche organische Substanzen entstehen, welche ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung reduciren und denen ähnlich sind, welche beim Digeriren von Pyroxylin mit Aetzkali entstehen (s. Seite 176 und 177).

3) Zusatz von ein wenig gepulvertem Cyankalium und Schütteln bis zur Entfärbung (Halleur, Kunst d. Phot. 1853. Lindner, Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 29 u. A.).

4) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 5, 38 und 40.

5) Spiller (Phot. Archiv. 1864. S. 61). Mariot, Wilde u. A. Zusatz einiger Tropfen Lösung oder des Pulvers.

Natriumbicarbonat[1]), Cocosnussseife[2]), Jodcadmium-Ammoniak[3]), Morphin[4]). Am besten aber ausser Cyankalium wirkt die Behandlung mit Cadmium-[5]) oder Zinkblech, weniger gut Silberfolien[6]), noch weniger Quecksilber[7]) und Calomel[8]).

Alkalien, wie Ammoniak[9]), Aetzkali[10]), Aetzkalk[11]) wirken entgegengesetzt den Säuren als „Beschleuniger"; sie be wirken das rasche Entwickeln des Bildes, aber meistens Schleier. Sie wurden meistens zu altem roth und sauer gewordenem Collodion gegeben[12]).

---

6) Liesegang (Phot. Archiv. 1864. S. 97). Celis (Phot. Mitth. Bd. 7, S. 29). Die Wirkung ist erst nach zwei bis acht Tagen sichtlich. Cadmiumblech wirkt rascher (Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 335).

7) Weyner, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 244.

8) Dargestellt aus CdJ_2 und NH_3 (Sentek, Phot. Archiv. 1865. S. 148).

9) Cocco empfahl ein Gemisch von Morphin, Cadmiumcarbonat und Ameisensäure! (Phot. Archiv. 1867. S. 19).

10) Empfohlen von Lyte (Horn's Phot. Journ. 1855. S. 6), später von Gaudin, Hardwich, H. W. Vogel u. A. Man legt Cadmiumblech so lange in das rothe Collodion, bis es entfärbt ist.

1) Gleichfalls von Lyte empfohlen; s. vorige Note.

2) Von Crookes 1855 vorgeschlagen (Polytechn. Centralbl. 1855. S. 174. Cosmos. Bd. 5, S. 347).

3) Hardwich (Manual d. phot. Chemie 1863).

4) Clemens (Phot. Archiv. 1867. S. 335, aus Philadelphia Phot.)

5) Einige Tropfen pro 100 ccm (Le Gray 1852, Laborde, Horn's Journ. 1854. Bd. 2, S. 55), Belloc, Montizon u. A.

6) Phot. Archiv. 1860. S. 166. Plard, ibid. 1864. S. 84.

7) Le Grice, Vicker (Phot. Archiv. 1860. S. 26, 60 und 83).

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

PRACTISCHE DURCHFÜHRUNG DES NASSEN COLLODIONVERFAHRENS.

I. Vorbereitung der Glasplatten.

Die Glasplatten, welche für das nasse Collodionverfahren benutzt werden, müssen aufs Beste gereinigt und polirt werden.

Das Poliren muss so vollkommen ausgeführt werden, dass die Platten den Hauch gleichmässig annehmen, sonst treten Putzstreifen im Bilde hervor — und zwar im nassen Collodionverfahren viel leichter als im Emulsionsverfahren (vergl. hierüber Bd. I dieses Werkes „Ergänzungsband").

Das Reinigen der Glasplatten, welche bereits einmal verwendet und lackirt waren, geschieht durch Einlegen derselben in eine Lösung von 1 Theil Soda in 4 Theilen Wasser während 24 Stunden, worauf man sie gut abspült und eventuell in verdünnte Salpetersäure legt; oder man reibt sie mittels eines Bauschens von Leinwand mit einer Mischung von Salpetersäure und gleichen Theilen Wasser ab. Bei unlackirten Platten entfällt die Behandlung mit Soda. Danach wird die Platte mit Wasser gut abgespült und jede Platte mit einem fettfreien Handtuche (mit Sodalösung ausgekocht) gut abgerieben und getrocknet. Es folgt dann das Poliren der Platten, welches mittels eines dünnen Breies von Schlämmkreide und schwachem Alkohol, Tripel- oder Polirroth geschieht; sehr gut ist auch Zusatz von Ammoniak zum Polirmittel.

Schliesslich ist Abreiben der Platten mit sehr schwacher alkoholischer Jodtinctur zu empfehlen, weil danach die Platten in der Regel reinere Schichten geben.

Die gereinigten und polirten Platten können sofort verwendet werden.

Häufig wendet man jedoch eine sogen. Vorpräparation der Platten an. Der Zweck derselben ist 1. das Entstehen von Putzstreifen etc. bei mangelhaft geputzten Platten zu vermeiden und 2. das

bessere Anhaften des Collodionhäutchens am Glase zu bewirken, welches mitunter beim langen Entwickeln und Verstärken herunterschwimmt.

Hierher gehört:

1. Das Bestreichen der Ränder der geputzten Platte mit Kautschuklösung, um das Herunterschwimmen der Schicht zu verhindern.

2. Am besten wirkt das Uebergiessen der Platte mit sehr dünner Kautschuk- oder Guttapercha-Lösung[1]), Abtropfen und Trocknen. Die Kautschukschicht verträgt das Abstauben und wird an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reprodnctionsverfahren in Wien in der Regel angewendet, besonders, wenn die Platten zur Herstellung von abgezogenen Hautnegativen dienen, wie man sie für Lichtdruckzwecke benöthigt. Der Kautschuküberzug bewirkt nicht nur grössere Reinheit der Schicht, sondern auch leichteres Abtrennen der abzuziehenden Collodionhaut.

3. Ueberziehen mit Eiweisslösung wird mitunter vorgezogen, weil die Ausdünstung des Benzins lästig fällt.

Auf die Vorzüge des Albuminirens der Glasplatten für den nassen Negativcollodion-Process machte nachdrücklich schon Gaudin 1861 als einer der Ersten aufmerksam und wies darauf hin, dass äusserst dünne Albuminschichten genügen, um das feste Anhaften der Collodionschicht dauernd zu vermitteln. Er rieb die Platte mittels eines Bäuschchens mit etwas unverdünntem Hühnereiweiss ein[2]).

Um das Albumin dünnflüssig zu machen, setzt man auf das Weisse von einem Ei nebst viel Wasser Ammoniak oder ebensoviel Eisessig zu[3]). Das Eiweiss wird zu Schaum geschlagen und filtrirt, wie auf Seite 151 dieses Bandes beschrieben ist. Zusatz von etwas Jodammonium ($^1/_{10}$ vom Gewicht des Eiweiss) zur Eiweisslösung erhöht die Kraft und Empfindlichkeit der Schicht, welche Beobachtung wohl zuerst Law 1854 machte.

---

1) Darstellung der Kautschuk-Lösung: 1 g klein zerschnittener nicht vulkanisirter Kautschuk wird mit 20 g Chloroform übergossen, worin er ausquillt und allmählich eine trübe dicke Lösung bildet. Diese Lösung wird mit 200 bis 300 ccm leichtem Petroleum-Benzin verdünnt und filtrirt.

2) La Lumière. 1861. S. 19 und 21.

3) Vogel schüttelt das Weisse von einem Ei mit 16 g Ammoniak und 5 Tropfen Carbolsäure mit reinen Glassplittern $^1/_4$ Stunde lang in einer Flasche. Die concentrirte Lösung hält sich drei Monate. Kurz vor der Anwendung filtrirt man, verdünnt sie mit 20 Vol. Wasser und filtrirt wieder (Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 294). — Heighway löst das Weisse von einem Ei in 600 ccm Wasser, schüttelt mit Glasscherben in einer Flasche, filtrirt durch einen Schwamm oder Wolle. Die Lösung soll klar sein; ist sie es nicht (in Folge alter Eier), so setzt er einige Tropfen Ammoniak zu (Porträtphotographie. Deutsche Ausgabe 1877. S. 10). — Albuminlösung entspricht ihrem Zwecke, selbst wenn man 1 ccm flüssiges Hühnereiweiss mit 50 bis 100 ccm Wasser verdünnt (Abney, Phot. Archiv. 1872. S. 95).

Die gewaschenen Glasplatten werden noch nass mit der Eiweisslösung übergossen; die erste Portion lässt man ablaufen, giesst frische Eiweisslösung auf[4]) und stellt vertical auf einen Trockenständer oder auf Fliesspapier (s. Ergänzungsband dieses Werkes); getrocknet halten sie sich monatelang. Man braucht per $^1/_{10}$ qm 25 ccm Eiweisslösung (Vogel). Man achte darauf, die beeiweisste Seite zu erkennen [1]).

Statt des Eiweisses kann auch eine Lösung von 1 Th. Gelatine in 1000 Th. Wasser oder ähnliche Lösungen[2]) dienen. Weil Gelatine jedoch das Silberbad leichter verdirbt als Eiweiss, so zieht Vogel, Doyle[3]) u. A. das Letztere vor. Um die Gelatine gänzlich unlöslich zu machen, wurde eine verdünnte Chromalaun-Gelatine-Lösung als Unterguss, besonders für Collodion-Trockenplatten mit alkalischer Entwickelung empfohlen[4]), ebenso auch Caseïn-Lösung[5]).

Man hüte sich bei Anwendung dieser Körper aber vor Benetzung der Rückseite der Platte, damit das Negativ-Silberbad nicht verdorben wird[6]).

II. Practische Vorschriften zur Darstellung von jodirtem Negativcollodion.

Das Rohcollodion wird meistens derartig jodirt („gesalzen"), dass man zum klaren Rohcollodion eine filtrirte alkoholische Lösung der Jodbromsalze gibt; auf diese Weise erhält man rascher ein geklärtes Collo-

---

4) Bequem ist das Arbeiten in einer Schale mit ebenem Boden. Diese muss nur so viel Albuminlösung enthalten, dass die Glasplatte, wenn man sie hineinlegt, nicht davon überdeckt wird. Man senkt die Platte mittels eines Hakens so auf die Lösung, dass die eine Fläche völlig berührt wird, zieht heraus und lehnt zum Trocknen an die Wand (Swan, Phot Archiv. 1873. S. 82).

1) Der Hauch bleibt auf der Glasseite leicht haften, die Albuminschicht schillert dagegen nur in Regenbogenfarben (H. W. Vogel). — Man kann auch auf die Rückseite nur ein Stückchen Papier kleben.

2) Z. B. 1 Th. Gelatine gelöst in 30 Th. warmem Wasser und 40 Th. Eisessig, worauf man 210 Th. Wasser, dann 240 Th. Alkohol zusetzt; ist jahrelang haltbar und dient für nasse und trockene Collodionplatten (Beasley, Phot. Aschiv. 1877. S. 82).

3) Phot. News. 1879. S. 33.

4) Cooper löst 4 g Gelatine in 250 ccm heissem Wasser, fügt 8 ccm Chromalaunlösung (1:50) hinzu und filtrirt. Durch einige Tropfen Carbolsäure wird die Haltbarkeit auf einige Monate verlängert. Vor der Verwendung werden die polirten Platten mit heissem Wasser, dann zweimal mit dieser Lösung übergossen und getrocknet (Cooper, Phot. News. 1879. S. 273). Die Lösung ist noch nach bedeutendem Verdünnen wirksam (Verf.).

5) Man verdünnt 10 Th. Milch mit 5 Th. Wasser, coagulirt das Caseïn durch einige Tropfen Eisessig, lässt absetzen und behandelt den auf einem Leinwandfilter gesammelten und ausgepressten Rückstand mit Alkohol und Aether, um ihn zu entfetten. Der Rückstand wird in 5 Th. Ammoniak und 3 Th. Wasser gelöst. Vor dem Gebrauche verdünnt man mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser (Luke, Phot. Archiv. 1873. S. 142. Phot. Corresp. 1873. S. 127).

6) Bei Collodion-Emulsion fällt diese Gefahr weg.

dion, als wenn man alle Bestandtheile in festem Zustande zugleich auflöst und dann erst abstehen lässt.

An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien sind (nach Eder) folgende Negativcollodien in der Reproductionsabtheilung eingeführt.

Als Rohcollodion dient eine ganz klare Lösung von:

2 g Collodionwolle in
50 ccm Alkohol und
50 ccm Aether

oder käufliches 2procentiges Rohcollodion.

A. Jodirungsflüssigkeit für weich arbeitendes Collodion zu Halbton-Reproductionen (nach Eder): Man löst:

Jodcadmium	7 g,
Jodammonium	3,2 g,
Bromammonium . . .	1,2 g,
Alkohol	175 ccm.

Diese Mischung enthält Ammonium- und Cadmiumsalze in Form von Doppelsalzen und gibt im Collodion schöne Halbtonbilder für Lichtdruckzwecke, Vergrösserungen und alle Reproductionsarbeiten in Halbtonmanier mit dem gewöhnlichen Eisenvitriol-Entwickler (s. S. 250); derartiges Collodion arbeitet auch mit dem kupfervitriolhaltigen Eisenentwickler (S. 250) gut und gibt dann contrastreichere Negative, und insbesondere auch gute Rasternegative für Autotypie. Für letztere Zwecke empfiehlt sich auch das Strontiumcollodion, oder eine Mischung des letzteren mit dem Cadmium-Ammonium-Collodion zu gleichen Theilen. — Ein sehr zart und weich arbeitendes Collodion erhält man durch Herabsetzen des Jodcadmiums in obiger Normal-Jodirung und gleichzeitiger Vermehrung des Gehaltes an Bromammonium, nach folgender Vorschrift: 175 ccm Alkohol, 4,5 g Jodcadmium, 3,2 g Jodammonium und 2 g Bromammonium; diese Jodirung wird in derselben Weise wie die vorige bei der Herstellung von Negativcollodion verwendet.

B. Jodirungsflüssigkeit für hart arbeitendes Collodion zu Strichreproductionen für Photolithographie, Zinkographie etc. Man löst:

Jodcadmium	10 g,
Jodammonium	4 g,
in Alkohol	200 ccm.

Die Jodirungsflüssigkeit ist stets sorgfältig durch Filtrirpapier zu filtriren. Man erhält damit ein sehr klar und contrastreich arbeitendes Collodion, welches aber merklich unempfindlicher als das vorige Collodion (A) ist, so dass man damit nur bei gutem Lichte arbeiten kann (vergl. S. 220); es arbeitet besonders gut mit dem Entwickler b S. 250.

Herstellung von Negativcollodion.

Zur Herstellung von jodirtem Negativcollodion mischt man:
1 Volumen filtrirter Jodirungsflüssigkeit (A oder B)
mit 3 Volumen zweiprocentigem klaren Rohcollodion.

Die Mischung ist sofort oder besser nach 24 Stunden verwendbar. Wünscht man sehr klare Negative, so setzt man dem Collodion etwas Jodtinctur bis zur dunkelgelben Farbe, oder einige Tropfen Salpetersäure auf 1 Liter Negativcollodion zu (s. S. 217).

Andere Vorschriften zur Herstellung von Negativcollodion sind:

Jodirungsflüssigkeit	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Alkohol	175 ccm	120 ccm	240 ccm	90 ccm	225 ccm	780 ccm
Jodcadmium . . .	7 g	2 g	7,5 g	5 g	1,55 g	6,6 g
Jodammonium . . .	3,2 g	3 g	0,7 g	—	1,55 g	16 g
Jodkalium	—	—	3,7 g	—	—	16 g
Bromcadmium, kryst.	—	—	3,7 g	1 g	1 g	16 g
Bromammonium . .	1,2 g	1,3 g	—	—	1 g	—

I. Eder's Doppelsalz-Collodion für Halbtonbilder enthält die Ammonium- und Cadmiumsalze in Form von Doppelsalzen[1]). — II. und III. Kleffel's Porträt-Collodion[2]). — IV. Sehr haltbares Cadmium-Collodion Vogel's[3]). — V. Heighway's Porträt-Collodion[4]). — VI. Löscher und Petsch, Porträt-Collodion[5]).

Man mischt von irgend einer dieser Jodirungsflüssigkeiten 1 Vol. mit 3 Vol. zweiprocentigem Rohcollodion.

Das Collodion ist je nach der Zusammensetzung der Jodirungssalze verschieden lange haltbar (s. S. 212), z. B. das Collodion mit Cadmiumsalzen allein übers Jahr, die anderen Collodien 6 bis 10 Monate, je nach der Temperatur; am besten hält es sich in ganz vollen, wohlverschlossenen Flaschen im Kühlen und Dunkeln. Es wurde auch versucht (besonders von Monckhoven), die Jodirungsflüssigkeit und das Rohcollodion separat in den Handel zu bringen, weil sich in dieser Weise beide viel länger unzersetzt halten.

Ueber die Eigenschaften von altem Collodion s. S. 223.

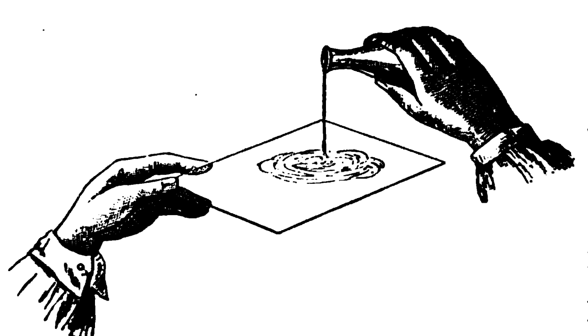
III. Das Aufgiessen des Negativcollodions auf die Glasplatten.

Vor dem Aufgiessen des Negativcollodions werden die Glasplatten mittels eines breiten Pinsels gut abgestaubt (s. Ergänzungsband dieses Werkes S. 129) und der Rand der Collodionflasche gesäubert.

1) Phot. Corresp. 1876. Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 282.
2) Kleffel's Handb. d. pract. Phot. 1880. S. 161.
3) Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878.
4) Heighway, Practische Porträt-Phot. Deutsch 1877. S. 34.
5) Phot. Corresp. 1867. S. 76. Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 283.

Man hält die Glasplatte — falls man keinen Plattenhalter benutzt (s. Ergänzungsband zum I. Band) mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand in horizontaler Lage und giesst reichlich so viel Collodion als nöthig erscheint, die ganze Platte zu bedecken, auf die Mitte derselben (s. Fig. 92). Durch leichtes Neigen lässt man dasselbe in alle vier Ecken fliessen, hebt dann die Platte langsam nahezu senkrecht in die Höhe und lässt die überschüssige Flüssigkeit in eine eigens dazu bestimmte Flasche abfliessen (Fig. 93). Dabei dreht man fortwährend die Platte in **aufrechter Lage**, um Streifen in der Ablaufrichtung zu vermeiden.

Zum Giessen des Collodions bedient man sich häufig eigener Giessflaschen (Fig. 94). Der Einsatz *A* lässt sich herausnehmen, wenn das Gefäss gefüllt werden soll. Der Deckel *B* ist auf dem Halse des Gefässes dicht eingeschliffen, so dass sich an dem Ausgusse bei *A* kein trockenes Häutchen ansetzen kann. Die Oeffnung *C* dient zum Herauslassen der Luft während des Ausgiessens und verhindert die Bildung von Luftblasen[1]).


Fig. 92. Aufgiessen des Negativcollodions.

Bei den Collodion-Giess- und Absteh-Flaschen neuerer Construction (Fig. 95) passt die Flasche *A* an der eingeschliffenen Stelle *B* luftdicht in das Gefäss *C*. In *C* sammeln sich die beim Rückgiessen des Collodions aufgefangenen Staubtheile etc., so dass man in *A* immer abgestandenes Collodion hat.

Das abgeflossene Collodion wird in einer separaten Flasche gesammelt, durch Filtration oder Abstehen (s. S. 207) von Staub befreit und wieder verwendet.

Grosse Platten sind schwieriger zu giessen. Man unterstützt sie in der Mitte durch eine Flasche mit rundem Kork oder durch eine andere Unterlage.

Fig. 96 zeigt die im k. k. militär-geographischem Institute in Wien gebräuchliche Manier grosse Platten mit Collodion zu überziehen, beziehungsweise sie zu entwickeln.

---

1) Liesegang's Handb. d. Phot. 1864. S. 39.

Fig. 97 und 98 zeigt einen complicirteren Plattenhalter von Wales[1]). Derselbe besteht aus einem Holzring A auf drei Füssen, worin sich ein kleinerer Ring B um die Zapfen CC bewegt, welche in den Ring A ein-

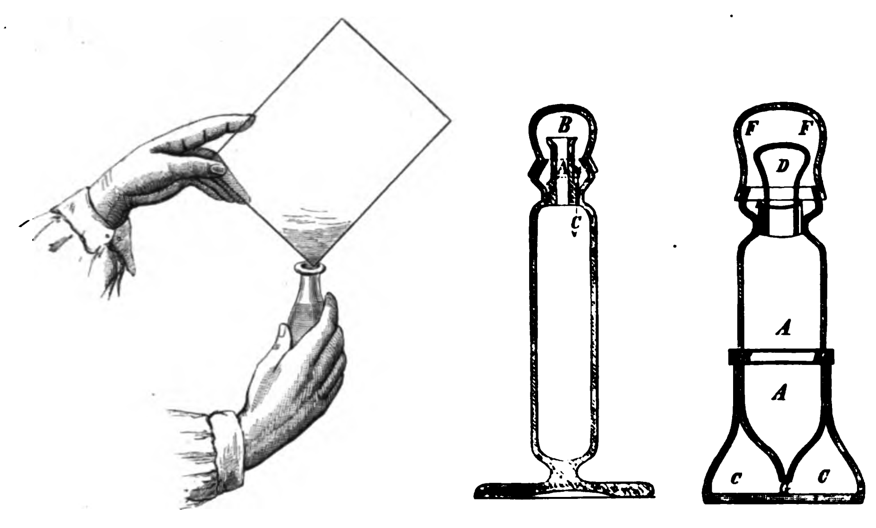


Fig. 93.
Abgiessen des Negativcollodions.

Fig. 94. Fig. 95.
Collodion-Giessflaschen.

gelassen sind. Innerhalb desselben befindet sich noch ein anderer schmälerer Ring D, welcher mit dem Mitteltheile E aus einem Stücke besteht und sich um die Zapfen FF dreht, welche in den mittleren Ring B mit einer auf CC senkrechten Richtung eingelassen sind. Dies gestattet dem Mittelstücke eine allseitige Bewegung. Dasselbe ist mit einem Tische G bedeckt zum Tragen der Platte; unten ist eine Bleikugel H befestigt. Das Ganze stellt sich von selbst horizontal und gestattet leicht jede Neigung.

Fig. 96.
Ueberziehen grosser Platten mit Collodion.

Man beachte beim Collodioniren: 1. Dass kein Collodion auf die Rückseite fliesst, damit sich nicht auf der anderen Seite durch ungleiches Trocknen Flecken bilden; 2. dass das Collodion nicht den Finger berühre, sonst entstehen mitunter Fettstreifen; 3. dass die Schicht

1) Journ. London. Soc. 1857. Bd. 4, S. 9. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 416.

möglichst gleichmässig gegossen ist, was selten vollkommen der Fall ist[1]).

Der Vollständigkeit halber sei der Vorschlag erwähnt, die Glasplatte auf der Vorder- und Rückseite zu collodioniren: Kirk's „Brillant-Photographie“[2]), Hommel's „Photoplastographie“[3]), ohne dass Andere darin einen merklichen Vortheil fanden[4]).

Der Verbrauch an Collodion ist schwankend. Je dickflüssiger das Collodion ist, desto mehr ist davon nöthig, um eine Platte zu überziehen. Für eine Platte von 13×20 cm sind ungefähr 2 g von 1½ procentigem Collodion erforderlich[5]).

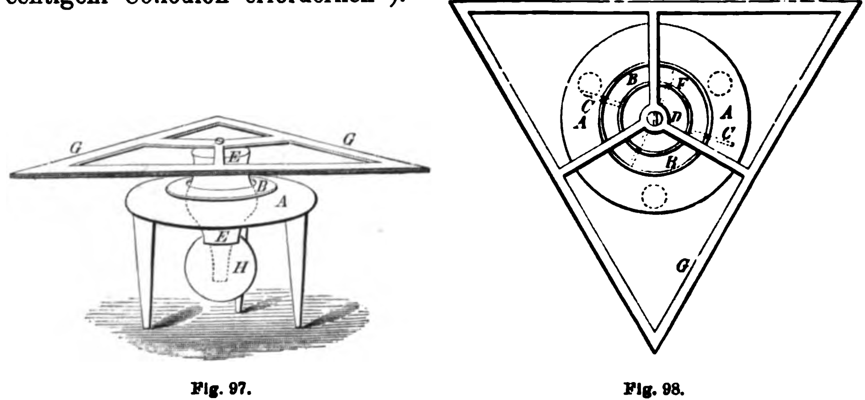


Fig. 97. Fig. 98.
Wales' Plattenhalter.

IV. Das Sensibilisiren im Silberbade.

Das Silberbad besteht aus einer 8 bis 12 procentigen Lösung von Silbernitrat in Wasser, welche mit Jodsilber nahezu gesättigt und neutral oder schwach sauer ist. Um das Silberbad genügend mit Jodsilber zu sättigen, setzt man ganz frischen Bädern etwas Jodkaliumlösung hinzu. Benutzt man frische Silberbäder nur zur Ergänzung alter, bereits mit Jodsilber (in Folge mehrfachen Silberns der mit jodirtem Collodion überzogeneu Platten) gesättigten Silberbädern, so braucht man den ersteren kein Jodsalz zuzusetzen, weil die alten Bäder genügend, mitunter sogar zuviel Jodsilber enthalten.

1) Die Ablaufseite ist gewöhnlich stärker, bildet dann mehr Jodsilber und ist empfindlicher. — Es kommt dabei unendlich viel auf die richtige Dickflüssigkeit des Collodions, den Aether- und Pyroxylingehalt an.

2) Phot. Corresp. 1874. S. 6, aus Phot. News.

3) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 54.

4) Roloff, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 55.

5) Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 203.

Eine gute Vorschrift zur Herstellung von Negativ-Silberbad ist:

100 g krystallisirtes [1]) Silbernitrat,
1000 ccm destillirtes Wasser,
10 ccm einer Jodkalium-Lösung 1:100,
1—2 Tropfen conc. Salpetersäure.

Betreffs der Concentration der Silberlösung ist zu bemerken, dass man beim Arbeiten mit grossen Platten, wenn man viel Silberbad benöthigt, aus Sparsamkeit die Menge des Wassers auf 1200 ccm vermehren kann. In allzu silberarmen Bädern silbern sich die Platten aber langsam und die Silberbäder erschöpfen sich bald, so dass neuerdings festes Silbernitrat zugesetzt werden muss [2]). Am besten sind 8 bis 10procentige Silberbäder [3]).

Die Salpetersäure im Silberbade hält die Negative klar und macht sie zart, man verfahre jedoch mit dem Zusatze der Salpetersäure vorsichtig.

Eine zu stark saure Reaction des Silberbades drückt die Empfindlichkeit der nassen Collodionplatten herab. Wenn es sich um thunlich hohe Empfindlichkeit der nassen Collodionplatte handelt, so lässt man den Zusatz von Salpetersäure zum Silberbade ganz weg; sind alle Chemikalien in Ordnung, so erhält man hiermit ganz klare Negative; sollte sich aber Schleier einstellen, so säuert man das Silberbad vorsichtig tropfenweise mit Salpetersäure an.

Collodion mit viel Bromsalzen verträgt mehr Salpetersäure als solches mit viel Jodsalz, welches dann leicht zu glasige Schatten gibt. Zu viel Säure [4]) macht nicht nur unempfindlich, sondern bewirkt auch Abschwimmen der Collodionhaut. Neutrale Silberbäder oder sehr schwach saure geben sehr intensive Negative [5]), und sogar ein „schwach alkalisches

---

1) Das krystallisirte Silbernitrat ist wegen der grösseren Garantie der Reinheit zumeist dem geschmolzenen vorzuziehen; es muss jedoch gut umkrystallisirt und nicht oder sehr wenig sauer reagiren.

2) In der Porträt-Photographie ist die reichste Nuancirung in den Halbtönen mit mit starker Jodirung und starkem Silberbade zu erreichen. Ein reichlich gesalzenes Collodion würde in schwachen Silberbädern wohl kräftige Lichter, etwa dabei wenig ausgearbeitete Tiefen, mit einem Worte zu harte Bilder liefern, selbst bei verlängerter Exposition.

Ein dünnes und schwach gesalzenes Collodion verträgt ein starkes Silberbad nicht gut, gibt jedoch in schwachen gut ausgearbeitete, feine, niemals aber brillante Bilder.

3) Le Gray empfahl schon in seinem ersten Werke 1852 ein 8procentiges Silberbad. Aus übel angebrachter Sparsamkeit verdünnte man die Bäder oft noch mehr. Bei hoher Temperatur sind schwache Bäder eher zulässig als bei niedriger.

4) Ein übermässig saures Bad wendete Black an: 1 Th. Salpetersäure auf 64 Th. Silberbad!! (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 4, aus Philadelphia Phot.)

5) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 167.

Bad" — hergestellt durch Schütteln von Silbernitrat-Lösung und kohlensaurem Silberoxyd — wurde empfohlen [1]), gibt aber meistens Schleier (Eder).

Zum Ansäuern des Silberbades können ausser der Salpetersäure, welche fast ausschliesslich angewendet wird, dienen: Essigsäure (gibt kräftigere Negative, aber gibt auch leicht zur Bildung des schwer löslichen Silberacetates Veranlassung, welches „Nadelstiche" in der Schicht bewirkt), Borsäure [2]), Chlorsäure [3]) u. A.

Der Jodzusatz [4]) zum Silberbade bezweckt dessen Sättigung mit Jodsilber; reine Silberlösung würde das in der Schicht gebildete Jodsilber auflösen, indem sich ein Doppelsalz bildet [5]), „die Platte wird angefressen", welche Erscheinung erst nach dem Silbern mehrerer Platten verschwindet, indem sich das Silberbad allmählich mit Jodsilber sättigt.

Das Sättigen mit Jodsilber wird bei neuen Silberbädern in der Regel von vornherein entweder durch Zusatz von jodirtem Collodion [6]), Jodtinctur, Jodkalium (s. S. 233) etc. vorgenommen, oder man lässt eine mit Jodcollodion überzogene Platte über Nacht im neuen Bade liegen.

Das Jodsilber löst sich in der Kälte (s. Note 5 auf dieser Seite) reichlicher in Silbernitratlösung als in der Wärme. Dadurch, dass im Sommer aus den warmen Bädern Jodsilber sich ausscheidet, können in solchen Bädern die Platten nadelstichartig durchlöchert werden, welcher

---

1) Elliot 1874 (Yearbook for 1875).

2) Fleury-Hermagis, Bull. Soc. franç. 1875. Phot. Archiv. 1875 S. 83.

3) Gaudin, La Lumière. 1861. S. 68.

4) Derselbe war schon in der Mitte der fünfziger Jahre üblich.

5) Eine 10proc. Silbernitrat-Lösung löst reichlich Jodsilber, dagegen Brom- oder Chlorsilber äusserst wenig. Dabei bildet sich $AgNO_3 \cdot AgJ$ oder $2\,AgNO_3 \cdot AgJ$, welche in weissen sich am Licht schwärzenden Krystallen krystallisiren; Wasser trübt die Lösung, indem sie dieselbe in Jodsiber und Silbernitrat spaltet (Schnauss, Jahrber. f. Chemie. 1855. S. 419. Stürenburg, Jahrber. f. Chemie. 1870. S. 377. Die weitere Literatur s. Gmelin's Handb. d. Chemie. 1875. Bd. 3, S. 959). — Es lösen 100 Th. einer bei 11 Grad C. gesättigten Silbernitrat-Lösung 12,3 Th. Jodsilber (Schnauss). 100 ccm einer Silberlösung 1:10 lösen bei 16 Grad C. 0,053 g Jodsilber, eine Silberlösung 1:8 löst 0,077 g Jodsilber. Alkohol, Essigsäure, besonders Salpetersäure befördert die Löslichkeit des Jodsilbers. Dasselbe ist in kalter Silberlösung leichter löslich als in warmer und deshalb trübt sich eine solche Silberlösung beim Erwärmen und klärt sich beim Abkühlen. (H. W. Vogel, Phot. Mitth. 1864. No. 1 und No. 3.) — Disdéri hatte schon früher beobachtet, dass gebrauchte Silberbäder sich im Sommer trüben und empfahl das Kühlhalten derselben (Disdéri, Die Kunst des Photographen. Deutsche Ausgabe 1864).

6) Vielleicht zuerst von Bertsch im November 1852 empfohlen (Bertsch, Photographie sur verre. 1852).



Fehler beim Abkühlen sofort verschwindet[2]). Fig. 99 zeigt ein Bild (Transparent-Positiv), welches solche transparente Jodsilberpunkte aufweist. Derartige Bäder können auch durch Abscheidnng des Jodsilbers verbessert werden oder man vermischt sie mit gleichen Theilen einer reinen Silbernitrat-Lösung (1:10). Beim Arbeiten in grösserem Massstabe ist ersterer Weg vorzuziehen und in untenstehender Note genau beschrieben[3]).

Ausser Silbernitrat wurden noch folgende Silbersalze versucht, welche brauchbare Bilder (ohne besonderen Vortheil) gaben: Chlorsaures Silberoxyd[4]), Fluorsilber[5]), überchlorsaures Silberoxyd[6]), milchsaures Silberoxyd[7]), Silberoxyd gelöst in Ammoniumnitrat[8]), essigsaures Silberoxyd[9]) u. A.



Fig. 99. Nadelstiche in Folge Jodsilber-Ausscheidung.

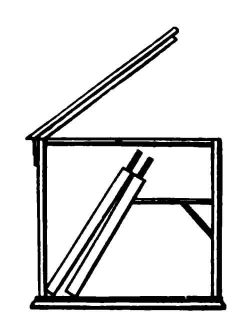


Fig. 100. Cuvetten in einem Kühlkasten.

2) S. Note 7, S. 232. — Man stellt die Silberbad-Cuvette in kaltes Wasser, Eis etc., z. B. in einen verschliessbaren Zinkkasten (Fig. 100).

3) Das Jodsilber scheidet sich grösstentheils aus, wenn man das Silberbad mit dem 2—3fachen Vol. destillirten Wassers verdünnt. Das Bad trübt sich nach dem Zusatz von Wasser stark milchig; das ausgeschiedene Jodsilber setzt sich aber zufolge seiner feinen Vertheilung sehr langsam ab. Dagegen kann man die Abscheidung des Jodsilberniederschlages sehr rasch bewerkstelligen, wenn man das milchige trübe Silberbad in einer geräumigen Porzellanschale bis zum Sieden erhitzt, dann freiwillig abkühlen lässt und dann durch Filtrirpapier filtrirt, wobei das beim Erhitzen zusammengeballte Jodsilber leicht zurückgehalten wird. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man auf das ursprüngliche Volumen wieder ein oder setzt krystallisirtes Silber (10 Procent vom zugesetzten Wasserquantum) zu, welch letzterer Vorgang der empfehlenswerthere ist.

4) Gaudin, La Lumière. 1853. S. 181. Wolfram, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 29.

5) Gaudin, La Lumière. 1861. S. 21. Wolfram a. a. O.

6) Wolfram a. a. O.

7) Gaudin, La Lumière. 1863. S. 69.

8) Liesegang, Phot. Archiv. 1864. S. 457.

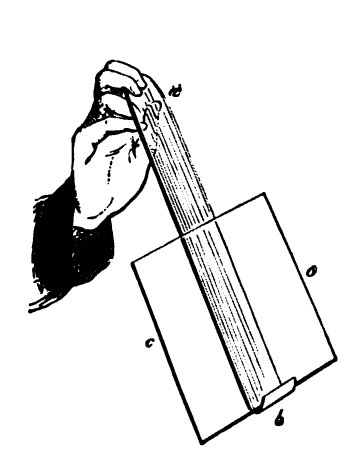
9) Ist wegen seiner Schwerlöslichkeit — 1 Th. löst sich in 100 Th. Wasser — nicht allein zu verwenden, jedoch gibt es als Zusatz zum salpetersauren Silberoxyd grosse Intensität und etwas mehr Empfindlichkeit, aber häufig Flecken. (Vergl. Hardwich, Manual. 1864. S. 167; ferner seine Verwendung bei Boivin's Trockenprocess, Phot. Corresp. 1875. S. 39).

Salpetrigsaures Silberoxyd (Silbernitrit), welches durch Schmelzen von Silbernitrat bei zu grosser Hitze oder bei Gegenwart von organischen Substanzen entsteht[1]), wirkt schädlich, indem es einen nicht abwischbaren Schleier gibt[2]). Zusatz von Salpetersäure behebt diesen Schleier immer.

Oft wurde zum Silberbade salpetersaurer Baryt zugesetzt, welcher in der That die Empfindlichkeit etwas vermehrt und reine kräftige Platten liefert[3]). Kleine Mengen von salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd vermindern die Intensität des Bildes. — Zusatz von Gallussäure vermehrt sehr die Kraft[4]), aber bringt Gefahr der Verschleierung. Salpetersaures Uranoxyd wurde von Wortley als Beschleuniger empfohlen[5]), während es Andere nutzlos fanden[6]).

Zusatz von Substanzen, welche das Eintrocknen verhindern, s. weiter unten (bei Exposition).

Die Platte darf nicht eher ins Silberbad getaucht werden, als bis sie gänzlich zu tropfen aufgehört hat; ist der zuletzt ablaufende Tropfen



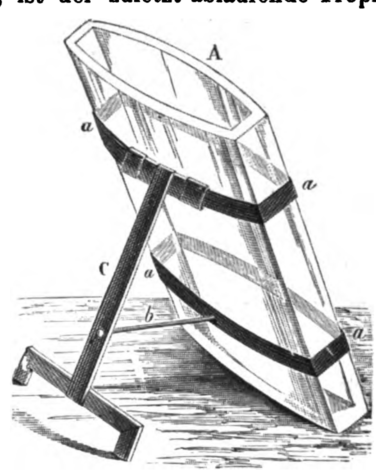




Fig. 101. Silberbadhaken aus Glas. • Fig. 102. Cuvette aus gegossenem Glase.

erstarrt, oder „der untere Rand an der Ablaufsecke gerade so fest geworden, dass er beim Wischen mit dem Finger in Lappen reisst“

1) Gatehouse, Phot. News. 1875. S. 423.

2) Schon von Sutton angegeben (dessen Dictionary of Photography. 1858; deutsch von Schnauss. 1864. S. 328). Der Schleier tritt schon bei einem Gehalt des Silberbades von 0,05 bis 0,02 Procent Nitrit auf und zwar um so stärker, je länger man silbert (Belitski, Phot. Mitth. 1880. Bd. 17, S. 222).

3) Scheint zuerst von H. W. Vogel empfohlen zu sein (Phot. News. 23. März 1865; Phot. News. 1877. S. 230). — Man setzt auf 100 Th. gewöhnliches Silberbad 2 Th. salpetersauren Baryt zu (Henderson, Phot. News. 1873. S. 290; auch Phot. Archiv. 1873. S 127; s. auch Waldeck, welcher diesen Zusatz empfiehlt, Phot. News. 1879. S. 16).

4) Berry (Chevalier's Handb. d. Phot. 1857. S. 19. Cosmos. Bd. 5, S. 459).

5) 2 Proc. zum Silberbad (Phot. News. 1875. S. 246).

6) Werge (Phot. News. 1875. S. 261).

(**Vogel**), so ist der Moment gekommen, wo die Platte sofort ins Silberbad getaucht werden muss [1]).

Die mit jodirtem Collodion überzogene Platte wird in eine starke Silberlösung (Silberbad, Negativsilberbad) getaucht, wobei die Bildung von lichtempfindlichem Jodbromsilber in der Schicht [2]) vor sich geht. Alkohol und Aether mischen sich dann mit dem Silberbade und die Collodionschicht wird mit letzterem getränkt (sensibilisirt).



Fig. 103.

Die collodionirte Platte wird in Cuvetten oder Tassen gesilbert. Die erste Methode ist die ältere und schon von Le Gray, dem Erfinder des Collodionverfahrens, angegeben. Man braucht mehr Silberbad, aber eben deshalb sind die Bäder constanter. Die Platte wird mit der Ecke, an welcher sie während des Collodionirens gehalten wurde, nach unten (bei *b* Fig. 101) auf den Silberbadhaken gelegt und in die mit dem

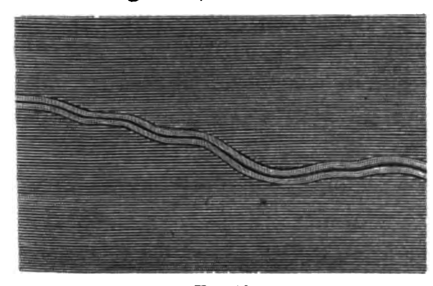


Fig. 104.

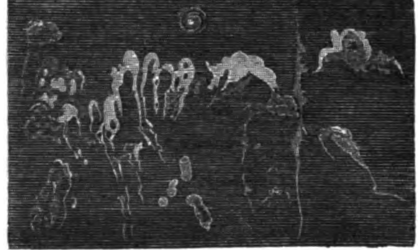


Fig. 105.

Silberbad genügend gefüllte Cuvette (Fig. 102) gleichmässig und ohne anzuhalten [3]) getaucht. Anfangs nimmt die Platte das Silberbad nicht gleichmässig auf, sondern es bilden sich ölige Streifen, welche beseitigt werden, indem man die Platte auf und ab bewegt (30 bis 60 Secunden).

Wenn das Silberbad in Streifen über die Schicht läuft, bildet sich ein wellenförmiger Streifen (Fig. 104 [4]), wobei die Flüssigkeit wie eine Linse wirkt; oder es bilden sich an manchen Stellen beim Stehen Tropfen von Silberbad, welche nicht gleichmässig herunterzufliessen und beim

1) Taucht man zu früh ein, so wird die Haut mürbe und zerreisst. Lässt man die Schicht zu trocken werden, so bildet sich (namentlich an den oberen Partien) kein oder ungenügend Jodsilber, sog. Trockenrand.

2) Bei Collodien, welche zu viel Jodsalze enthalten (zu stark jodirt sind), bildet sich das Jodsilber an der Oberfläche und löst sich in Pulverform ab etc., man verbessert zu stark jodirte Collodien durch Zusatz von Rohcollodion.

3) Sonst entstehen Streifen.

4) Hardwich's Manual d. phot. Chemie. 1864. S. 415.

Entwickeln „Austernschalen-Flecken“ (Fig. 104) geben können [1]), welche das Negativ unbrauchbar machen.

Das Silbern, sowohl in Cuvetten als Tassen, ist in 2 bis 4 Minuten beendigt [2]); in der Wärme rascher als in der Kälte [3]).

Beim Silbern in Tassen (über diese s. Ergänzungsband dieses Werkes S. 135) benöthigt man ein kleineres Quantum Bad und diese Methode ist viel geeigneter, um Platten grossen Formates zu silbern, weshalb man auch in allen Reproductionsanstalten sich zu diesem Zwecke der Tassen bedient (Porzellan- oder Papiermaché-Tassen). Die filtrirte Silberlösung muss mindestens 1 cm hoch über dem Boden der Tasse stehen [4]). Dann fährt man mit einem staubfreien Stück Löschpapier über die Oberfläche, um jede Verunreinigung zu entfernen. Nicht filtrirte oder durch längere Zeit mit reducirenden Agentien gestandene Bäder geben marmorartige Reductionsflecken [5]) im Entwickler (Fig. 106). Man stellt dann die Platte mit der Ecke, an welcher man die Platte beim Collodioniren hielt, nach unten senkrecht in die Schale und senkt sie mittels eines Hakens (s. Ergänzungsband dieses Werkes S. 141) — die Collodionschicht nach oben [6]) — rasch und gleichmässig in das Bad und bewegt noch einige Zeit auf und nieder bis das Bad glatt (und nicht in öligen Streifen) über die Schicht fliesst.

Die ganze Flüssigkeit sammelt sich dadurch an einer Seite und aus diesem Grunde ist es gut, wenn die Ränder der Schale sehr hoch sind. oder einen vorspringenden Rand haben. Die Glasplatte wird mit der Collodionseite nach oben auf den Theil des Bodens gesetzt, welcher von der Flüssigkeit nicht erreicht wird. Man fasst sie mit der einen Hand mittels des Silberbadhakens *B*, während man mit der andern die Schale hebt (Fig. 107). Nun wird die Glasplatte so weit niedergelassen, bis sie die Flüssigkeit berührt, dann lässt man sie los und bringt die Schale

---

1) Liesegang's Handb. d. Phot. 1880. S. 140.

2) Zu langes Silbern vermehrt die Gefahr der Verschleierung, besonders bei heissem Wetter oder alten Bädern.

3) Hat das Silberbad 3 bis 4 Grad C. und ist überdies der Entwickler kalt, so entwickelt sich langsam ein oberflächliches Bild; bei 15 bis 20 Grad C. kommt es rasch und kräftig. Die beste Temperatur ist ungefähr 17 bis 20 Grad C.

4) Zu wenig Bad wird so heftig von der Collodionschicht abgestossen, dass sich meist Flecken bilden.

5) Abgiessen des Silberbades aus Cuvetten auf das Filter oder in Flaschen ohne Verlust zu ermöglichen legt man an den oberen Rand derselben ein Stück Schreibpapier, so dass es einige Centimeter vorsteht und einen Ausguss bildet, wie Fig. 103 zeigt (Kleffel).

6) Mit der Schicht nach unten wird bei sehr wenig Bad gesilbert. Man erhält leicht Streifen und Luftblasen.

plötzlich in eine horizontale Stellung. Die silberhaltige Lösung bedeckt nun auf einmal die ganze Glasplatte.

Man pflegt den Haken stets unter der Glasplatte zu lassen, weil er sonst leicht die äusserst verletzliche Schicht beschädigen könnte.

Die Platte wird dann mittels des Hakens herausgehoben und einige Secunden senkrecht auf Fliesspapier gestellt, damit von der Silberlösung so viel als möglich abtropft. Dann wischt man die Rückseite mit Filtrirpapier ab und legt sie in eine reine trockene Cassette, deren untere Ecken mit Fliesspapier belegt sind.

Das Sensibilisiren im Silberbade muss unmittelbar vor der Verwendung der Platte geschehen, sonst erhält die Platte ein durchlöchertes Aussehen und wird transparent, indem sich durch die steigende Concentration des verdunstenden Silberbades mehr Jodsilber auflöst und den Jodsilbersalpeter in kleinen Krystallen auszuscheiden beginnt.





Fig. 106. Marmorflocken.

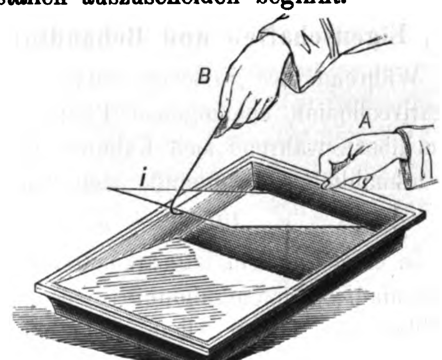


Fig. 107. Das Eintauchen der Glasplatte.

Der Verbrauch an Silberbad, welches theils mechanisch an der Platte haften bleibt, theils verspritzt wird, beträgt per $^1/_{10}$ qm 8 g[1]), d. i. pro 100 qcm 0,8 g. Verfasser fand, dass 100 qcm einer nassen Collodionplatte im Durchschnitt 0,58 ccm Silberbad (10 procentig) = 0,058 g Silbernitrat mechanisch anhängen hat, während die gewaschene Platte nur 0,013 bis 0,02 g metallisches Silber in Form von Jodbromsilber enthält[2]).

Das Negativ-Silberbad wird beim fortgesetzten Gebrauche allmählich ärmer an Silbernitrat; es erschöpft sich um so rascher, je stärker gesalzen das Negativcollodion war. Sinkt der Silbergehalt allzusehr, so silbern sich die Schichten nur ungenügend, bekommen marmorartige Flecken und geben schlechte Matrizen. Man verstärke in diesem Falle das Silberbad durch Zusatz von krystallisirtem Silbernitrat. — Eine

1) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 285.

2) Vergl. Eder in Dingler's Polytechn. Journ. 1881. Bd. 242, S. 143. Phot. Mitth. Bd. 18, S. 195. Phot. Wochenbl. 1881.

genaue Probe über den Silbergehalt eines Bades liefert nur die chemische Analyse (Titrirmethode), welche in Band IV, Heft 12 dieses Werkes beschrieben sind. Zur approximativen Schätzung für den practischen Betrieb genügt aber (falls dem Operateur eingehendere chemisch-analytische Kenntnisse fehlen) auch die Probe mittels des Argentometers. d. i. ein Aräometer, dessen Grade auf den Silbergehalt einer wässerigen Silbernitrat-Lösung bezogen sind. Das Instrument sinkt in schwachen Lösungen tiefer ein; man fügt dann so lange Silbernitrat zu, bis die richtige Concentration angezeigt ist. Bei dieser Probe stören die fremden Salze (s. sub V.), welche die Dichte erhöhen, sowie der in alten Bädern stets vorhandene Alkoholäther, welcher die Dichte herabsetzt; beide Fehler compensiren sich in der Regel (in der Praxis) derart, dass die Argentometerprobe immer noch zulässig erscheint.

V. Eigenschaften und Behandlung alter Negativsilberbäder.

Während des Silberns entsteht durch das Eintauchen der mit Negativcollodion überzogenen Platten auf der Schicht Jodsilber (resp. Bromsilber), während sich Kalium-, Cadmiumnitrat etc. im Bade auflöst und allmählich sich anhäuft, nach dem Processe:

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3.$$

In einem mehrmals gebrauchten Silberbade findet sich also: Kalium-, Ammonium- oder Cadmiumnitrat; es löst sich bis zur völligen Sättigung Jodsilber auf; ferner Alkohol, Aether neben anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen, die von Staub, Albuminunterguss etc. herrühren; durch secundäre Wirkung entsteht Essigsäure[1]), Aldehyd und andere nicht näher studirte Producte.

Da die meisten davon schädlich wirken, so arbeiten alte Bäder unsicher, geben Schleier, Flecken, Punkte, geringe Empfindlichkeit. Man suchte diesem Uebelstande hier und da abzuhelfen durch den Gebrauch zweier Negativsilberbäder[2]), welche Anordnung (mittels Cuvetten) Fig. 100 darstellt, jedoch keinen Eingang in die Praxis fand.

---

1) Aus alten Silberbädern scheiden sich mitunter weisse seidenglänzende Krystalle von essigsaurem Silber aus (A. Vogel, Phot. Corresp. 1872. S. 96). Auch vom Verf. beobachtet.

2) Es wurde namentlich von Kleffel auf den Nutzen zweier Silberbäder im Collodion-Negativverfahren aufmerksam gemacht (Zeitschr. f. pract. Phot. 1880. II, S. 51). Man silbert die mit Jodbromcollodion überzogene Platte in einem Silberbade bis das Bad einigermassen glatt abfliesst, und stellt sie dann nach einigem Abtropfen 10 bis 30 Secunden in ein zweites neutrales Silberbad. Dadurch wird erzielt, dass die Hauptmasse der Nitrate in dem ersten Bade bleibt, ebenso alle etwaigen Unreinigkeiten und dass im zweiten Bade die Platte mit einer reinen Silbernitrat-Lösung

Solche alte Bäder, welche mit Alkoholäther, fremden Salzen und organischen Substanzen überladen sind und an der Grenze ihrer Brauchbarkeit stehen, geben Schichten, welche den Entwickler schwer annehmen.[1]) Man corrigirt sie, indem man sie über Nacht offen in flachen Tassen stehen lässt, damit der Aetheralkohol verdunstet, oder man erwärmt das Bad in einer Abdampfschale. Es können in alten Bädern nach langem Verweilen im Silberbade Flecken von Fig. 108, wolkenartige, bald hellere, bald dunklere Gebilde[2]) entstehen, welche allerdings auch eine Folge von schlechtem Plattenputzen sein können.

In alten Silberbädern kommt häufig zu viel Säure vor, weil das freie Jod des Collodions aus dem Silbernitrat neben anderen Producten Salpetersäure frei macht (vergl. die Zersetzungsgleichung im II. Bande dieses Werkes S. 34). Es wird dann unempfindlich. Man stumpft diese Säure am besten mit reinem kohlensauren Natron (Soda) oder doppelt kohlensaurem Natron[3]) ab, indem man so lange eine Lösung dieses Salzes (1:10) tropfenweise zusetzt, bis der entstandene Niederschlag (Silbercarbonat) beim Schütteln sich nicht mehr auflöst. Das Bad ist dann etwas alkalisch, weil das Silbercarbonat etwas im Silberbad löslich ist; man säuert dann mit Salpetersäure vorsichtig an (1 bis 3 Tropfen pro Liter). — Andere Alkalien sind nicht so practisch[4]).



Fig. 108. Flecken auf Collodionplatten.

Arbeiten alte Silberbäder schleierig, so rührt dies häufig von angehäuften organischen Substanzen her. Solche Bäder restaurirt man

---

bedeckt ist, wodurch die Empfindlichkeit steigt. Da im zweiten Bade fast kein Silbernitrat mehr umgesetzt wird, so bewahrt das Bad eine gleichbleibende Stärke. — Vergl. ferner Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 8, S. 79. — Bier empfahl sogar drei Silberbäder (Phot. Archiv. 1876. S. 119).

1) Dies kann auch in Folge zu ätherreichen Collodions der Fall sein, ferner wenn das Collodion wasserfrei ist s. S. 128.

2) De la Blanchère, L'Art de Phot. 1859. S. 158.

3) Da dieses Salz leichter frei von Chloriden oder Sulfaten zu erhalten ist als die Soda, so benutzen es Manche mit Vorliebe.

4) Neutralisiren mit Ammoniak, Aetzkali, Aetzkalk etc. erzeugt Silberoxyd, welches sich in salpetersaurem Ammoniak auflöst und den Sättigungspunkt nicht so leicht erkennen lässt. — Silberoxyd wirkt langsam. — Kreide (kohlensaurer Kalk) im Ueberschuss angewendet, schlägt eine nicht controlirte Menge Silbercarbonat nieder.

am besten durch Stellen in die volle Sonne während einiger Tage, wobei eine Dunkelfärbung des Bades eintritt (ein bewährtes Mittel). Durch Selbstzersetzung der organischen Substanzen mit dem Silbernitrat werden erstere zerstört und metallisches Silber ausgeschieden, das als schwarzer Schlamm sich ausscheidet; zugleich wird Salpetersäure frei. Das Bad arbeitet nach dieser Behandlung schleierfrei und wurde bei dieser Selbstzersetzung des Silbernitrates nicht wesentlich im Silbergehalte geschwächt. Sicher wirkt auch Zusatz von schwacher Cyankaliumlösung (1:50), bis eine starke weisse Trübung entseht[1]), worauf man sonnt oder auch Zusatz von etwas Kochsalzlösung oder Citronensäure oder citronensaurem Kali und Sonnen[2]).

Uebermangansaures Kali (Kaliumhypermanganat) ist eines der bewährtesten und das rascheste Mittel, um ein durch organische Substanzen verdorbenes Silberbad wieder herzustellen; es scheint zuerst von Johnson 1868 angewendet worden zu sein[3]). Man fügt eine einprocentige Lösung dieses Salzes in Wasser so lange tropfenweise zum Silberbade, bis dieses eine durch eine Minute bleibende rosenrothe Färbung annimmt. Das im Kaliumhypermanganat enthaltene Kali wirkt neutralisirend auf die im Silberbade vorhandene Säure und das Bad nimmt häufig nach Zusatz von Hypermanganat eine alkalische Reaction an (bläut rothes Lackmuspapier); man muss dann mit Salpetersäure vorsichtig ansäuern, bis das Silberbad schwach sauer reagirt (blaues Lackmuspapier schwach röthet). Bei sehr viel organischer Substanz kann sogar eine bräunliche Trübung von ausgeschiedenem Manganoxyd erfolgen, welche man durch Filtriren beseitigt. H. W. Vogel empfiehlt eine Lösung von 1 Th. Kaliumhypermanganat, 100 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure[4]).

Die organischen Substanzen werden am sichersten durch Eindampfen und Schmelzen des Silberbades entfernt[5]), nachdem man zweckmässiger

---

1) Die Restauration mit Cyankalium wurde zuerst von Tulley 1861 angegeben (s. Phot. News. 1877. S. 165), dann von Borland (Yearbook of Phot. 1877. S. 146) u. A. empfohlen.

2) Spiller (Phot. News. 1877. S. 147).

3) Februarsitzung der London. Phot. Soc.; Phot. Archiv. 1868. S. 77. — Nach H. W. Vogel hat Jacobsen zuerst den Vorschlag dieses Mittels gemacht und Crookes es zuerst probirt (Vogel's Lehrb. d. Phot. 1978. S. 318).

4) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 318. — Mitunter kann sich aus dem Alkohol zu viel Aldehyd bilden, welches Schleier verursacht (s. S. 219); man kocht dann das Bad nach dem Behandeln mit Hypermanganat (Feierabendt, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 14).

5) Man dampft in einer grossen Porzellanschale zum Trocknen (Vorsicht wegen Aufschäumen sobald die Masse anfängt trocken zu werden!) und erhitzt über einer

Weise zuvor das Jodsilber durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden hat (s. S. 234). Das geschmolzene Silbernitrat enthält (abgesehen von dem flüchtigen Ammoniumnitrat) alle nicht flüchtigen Nitrate (Cadmium-, Kaliumnitrat etc.[1]).

VI. Die Exposition der nassen Collodionplatte.

Die im Silberbade sensibilisirte „nasse Collodionplatte" muss in gleichmässig feuchtem Zustande in der Camera zur Exposition gebracht und dann entwickelt werden. Sie hält sich in gutem Zustande, namentlich bei warmer Witterung, nur 15 bis 30 Minuten[2]) und nur mit besonderer Vorsicht kann man die nasse Collodionplatte länger als eine Stunde brauchbar erhalten; sobald das Wasser verdunstet — was an den mit Collodion dünner bedeckten Stellen zuerst beginnt — fliesst der Entwickler nicht leicht und das Bild wird schwach: es bilden sich „Trockenflecken", d. h. das Jodsilber wird von dem concentrirten Bade gelöst und die Schicht durchsichtig und unempfindlich, ferner die Flecken, Fig. 105 S. 237 etc. oder weisse Flecken von Staubtheilen, welche Mittelpunkte chemischer Anziehung werden.

Für gewisse Reproductionen, welche eine sehr lange Expositionszeit erfordern, kann man auf die Rückseite der Platte ein oder mehrere Blätter nasses Fliesspapier legen oder Fliesspapier, welches mit einer Mischung von Wasser und Aether getränkt ist.

Wenig gebräuchlich ist Vorlegen einer Spiegelscheibe in der Cassette vor die Platte, wie schon Girod[3]) vorschlug, oder Verlangsamen des Eintrocknens der Schicht durch Zusatz von Substanzen zum Silberbade, welche Feuchtigkeit festhalten, z. B. zerfliessliche Salze, wie Zinknitrat[4]), Magnesiumnitrat[5]). Nickelnitrat[6]), oder Zucker[7]), Gelatine[8]), Gly-

---

Gas- oder Berzelius-Weingeist-Lampe bis das Silbernitrat geschmolzen und lässt erstarren. Die Masse ist grau von reducirtem Silber. Man löst in Wasser auf und filtrirt. — NB. Geschmolzenes Silbernitrat entzündet sich mit Holz! Man stelle unter die erhitzte Schale eine andere grössere für den Fall, dass erstere springt.

1) Abney fand in solchem Silbersalze 100 Th. Silbernitrat, 13 Th. Cadmium- und 2 Th. Kaliumnitrat (Yearbook of Phot. 1872. S. 47).

2) Ist die Verdunstung des Wassers aus einer solchen Platte gehindert, so hat sie noch 24 Stunden nach ihrer Präparation ihre Empfindlichkeit (Gaudin, La Lumière. 27. Mai 1854).

3) La Lumière. 19. Mai 1853. Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 113.

4) Spiller und Crookes 1854 (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 205).

5) Spiller und Crookes (ebendas. Bd. 2, S. 6).

6) Spiller und Crookes (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 66).

7) Gaudin (La Lumière. 22. April 1854) u. A.

8) 20 g Gelatine auf 1 Liter Silberbad (Liébert, La Phot. en Amerique. 1878. S. 187).

cerin[1]) etc.; oder Baden der gesilberten Platten in Honig[2]), Oxymel (d. i. Sauerhonig[3]), Leinsamenschleim[4]), wodurch allerdings sehr viel Silbernitrat abgespült wird und deshalb solches zum Entwickler gegeben werden muss.

Man kann auch die im gewöhnlichen Silberbade sensibilisirte Platte in ein zweites verdünnteres Silberbad tauchen, z. B. in ein 5 procentiges. — Oder man wäscht die sensibilisirte Platte sorgfältig ab, badet sie mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali (1 : 50), exponirt, wäscht vor der Entwickelung, taucht wieder in das Silberbad und entwickelt[5]).

VII. Ueber das Entwickeln.

Als Entwickler für das nasse Collodionverfahren kommen nur Eisensalze in Betracht (vergl. S. 249), obschon auch Pyrogallol, Hydrochinon und Metol etc. als Entwickler wirken.

Der Eisenvitriol, welcher seit ungefähr 20 Jahren das Pyrogallol als Entwickler im nassen Collodionverfahren mit Jodbromsalzen verdrängt hat, gestattet kürzere Exposition und gibt Silber von hellerer Farbe, welches bei geeigneter Zusammensetzung ganz weiss erscheinen kann (s. unten S. 256, sowie Ferrotypie etc.). Das durch Pyrogallol gefärbte Silber ist dunkler gefärbt; die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an organischen Substanzen her, die sich mit Ammoniak oder verdünnten Säuren ausziehen lassen.

Es ist bemerkenswerth, dass das durch Eisenvitriol gefällte Silber sich sehr leicht an rauhe und unreine Stellen des Glases anlegt und so graue Flecken bildet. Diese Eigenschaft besitzt das durch Pyrogallol gefällte Silber auch, aber in viel geringerem Grade.

Manipulationen beim Entwickeln nasser Collodionplatten.

Wir wollen zuerst den Vorgang beim Entwickeln im Allgemeinen beschreiben.

Wenn die Glasplatte aus der Cassette genommen worden ist, wird die untere Seite mit Löschpapier abgewischt, um abgetropftes Silberbad zu entfernen, welches sonst Flecken verursachen würde.

1) Pollack 1856 (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 309. Kreutzer's Jahrbericht Phot. 1856. S. 65); Spiller und Crookes (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 44. Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 65) u. A. Z. B. 10 g Silbernitrat, 50 ccm Glycerin und 80 bis 100 ccm Wasser. — Dampft man glycerinhaltige Silberbäder ein und schmilzt den Salzrückstand, so tritt explosionsartige Entzündung ein.

2) Shadboldt (Journ. Phot. Soc. London. 6. Juli 1854. Bd. 2, S. 4) u. A.

3) Honig und Essigsäure: Llewelyn (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 24. Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 67).

4) Frank de Villechole (Bull. Soc. franç. 1856. S. 311. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 67).

5) Abney (Bull. Assoc. Belge de Phot. 1880. S. 340).

Die Schicht zeigt keine Spur eines Bildes, dies tritt aber sofort hervor, wenn man die belichtete Oberfläche mit dem Entwickler übergiesst. Man nimmt die Platte zwischen Daumen und Zeigefinger, ganz so wie beim Aufgiessen des Collodions. Der Entwickler, welcher vorher in ein passendes Glas mit Ausguss (Fig. 109 und 110) gegossen ist, wird mit einem Male rasch über die Oberfläche der fast horizontal gehaltenen Glasplatte verbreitet, indem man diese beim Aufgiessen so neigt, dass die Lösung sich ohne Anhalten ausbreitet[1]). Man giesst nicht viel mehr Entwickler auf die Platte als nöthig ist, dieselbe reichlich zu bedecken. Das Aufgiessen geschieht in einem Zuge von der Kante der Platte aus[2]); während der Entwickelung wird die Platte beständig bewegt.

Das Bild erscheint allmählich. Sobald man glaubt, dass es hinlänglich hervorgekommen ist, giesst man den Entwickler ins Glas zurück und beurtheilt gegen ein gelbes Fenster, ob das Bild genügend dicht geworden ist (s. Fig. 111), wenn nicht, setzt man die Entwickelung fort, indem man die Flüssigkeit aus dem Glase wieder aufgiesst.

Wird der Entwickler abgestossen und vertheilt sich in Adern, so gibt dies unvertilgbare marmorartige Flecken; er enthält dann zu wenig Alkohol, oder das Silberbad ist sehr ätherreich, oder das Collodion zu arm an Wasser (s. S. 206).

Man soll den Hervorrufer zuerst auf den oberen Theil der Glasplatte giessen, weil beim Aufgiessen auf den unteren Theil unfehlbar Flecke entstehen, da hier das Silbernitrat im Ueberschusse vorhanden ist. Aus diesem Grunde darf man nicht vergessen, das Glas nach dem Empfindlichmachen stets so zu halten, dass die Seite, wo die Silberlösung abtropfte, sich unten befindet.

Gewöhnlich ist bei mittlerer Temperatur das Bild in einer Minute hinlänglich herausgekommen; wenn man die Entwickelung forciren muss, wird es stets unvollkommen bleiben. Bisweilen soll man aber auch schon in einer halben Minute die Entwickelung unterbrechen, damit das Bild nicht zu dunkel werde. Die Erfahrung kann hierbei allein den Operateur leiten.

---

1) Grosse Platten können auch in Tassen entwickelt werden Jedoch ist dies nicht empfehlenswerth, denn es gewinnen nasse Collodionplatten, welche man in grössere Mengen von Entwickelungsbädern taucht (badet) nicht leicht genügende Kraft, weil das zum Entwickeln nothwendige Silbernitrat abgespült und zu sehr verdünnt wird.

2) Der Entwickler darf nicht von oben auf eine einzige Stelle gegossen werden, denn das Silbernitrat würde dort fortgespült werden und ein durchsichtiger Fleck entstehen.

Sobald die Eisenvitriol-Lösung die Glasplatte überdeckt, treten zuerst die hellsten Lichter hervor, einige Secunden später erscheinen die andern Details der Reihe nach und das ganze Bild gewinnt allmählich an Kraft. Wenn man nicht eine lange Uebung in dieser Operation besitzt, hält es sehr schwer, den richtigen Augenblick zu treffen, wo der Entwickler von der Platte gespült werden muss. Sobald man aber glaubt, dass das Bild hinreichend herausgetreten ist, lässt man die Glasplatte abtropfen und spült sie ab, wozu im Ergänzungsbande dieses Werkes S. 107 die Spülvorrichtung angegeben wurde. Das abfliessende Spülwasser ist reich an Silber und soll aufgesammelt werden.

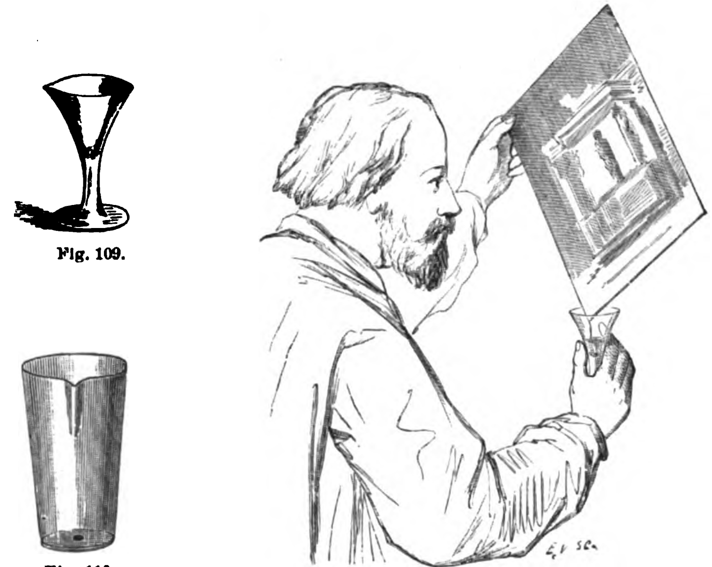


Fig. 109.

Fig. 110.
Gläser zum Giessen des Entwicklers.

Fig. 111. Entwickeln des Negativs.

Entwickelt und gewaschen wird über einem geräumigen Troge (wie Fig. 112 vorstellt) oder einer Wanne (mit Blei ausgefüttert), deren Boden eine mit einem Abflussrohre versehene Oeffnung hat und sich in der Nähe eines Fensters befindet, wie Fig. 112 und 113 zeigt, und am besten eine gegen die Abflussöffnung geneigte Bodenfläche hat. Um das Fortschreiten der Entwickelung besser zu überwachen, kann man [1]) nächst dem gelben Fenster *A* einen Spiegel *B* und eine weisse Schieferfläche *C* anbringen (Fig. 113), von welcher letzteren der ins Innere geworfene Lichtschimmer die Beurtheilung der Negative erleichtert; jedoch steht diese Vorrichtung sehr wenig in Anwendung.

1) Nach Gulliver (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 98; aus Phot. News).

Grosse Platten, welche schwierig zu handhaben sind und deren Bewegung zur Vertheilung des Entwicklers mittels der freien Hand nur schwierig durchzuführen war, legt man auf einen im Troge stehenden Träger („Bock“ oder „Pilz“), so dass sie in der Mitte horizontal aufruht, wie dies Fig. 114 versinnbildlicht.

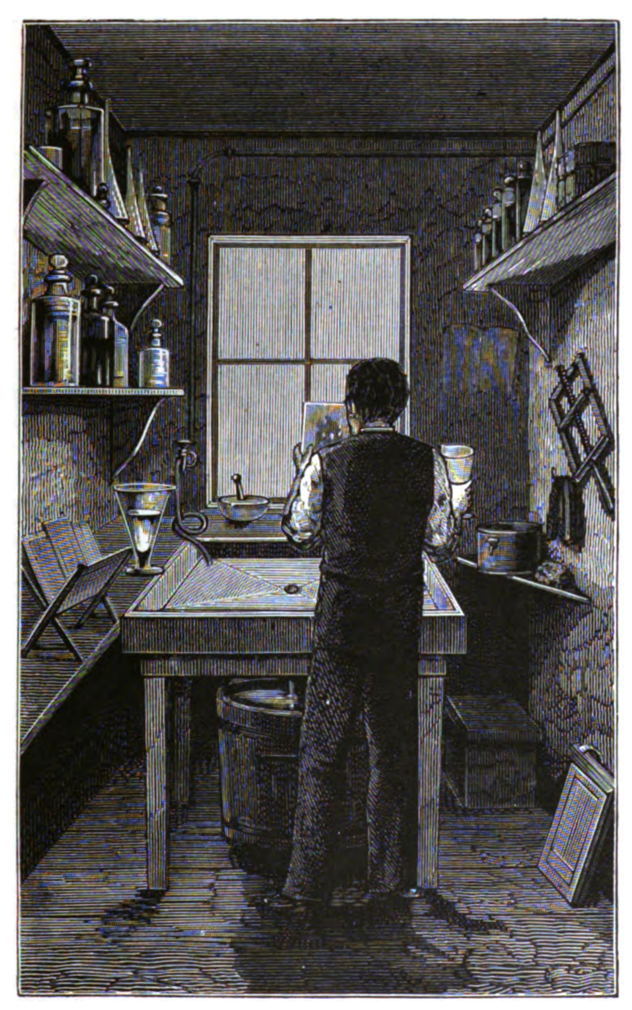


Fig. 113. Einrichtung der Dunkelkammer zum Entwickeln.

Die Waschwässer, welche Silberbad und Entwickelungs- und Silberverstärkungs-Ablauf enthalten, werden meistens separat von den Fixirbädern gesammelt, weil das Silber leichter und reiner aus ersteren geschieden werden kann (vergl. die Methoden hierzu am Schlusse des Werkes). Es ist sehr practisch zwei Spültröge zu haben,

wovon in einen nur die silberreicheren Entwickelungs-Spülwässer gelangen und in Tonnen gesammelt werden. Fig. 115 zeigt, wie aus dem Troge *C* das Spülwasser durch *L* direct in den Kanal fliesst; aus dem zweiten Troge *D* dagegen in einen Behälter, worin das Silber durch Kochsalz, Kupfer etc. präcipitirt wird, während das überstehende Wasser von Zeit zu Zeit durch *K* abgelassen wird. Das Rohr *H*

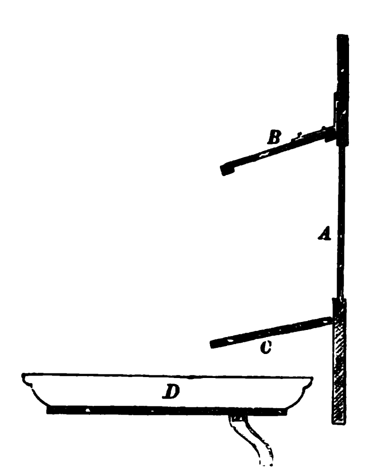


Fig. 113. Entwickelungstrog.

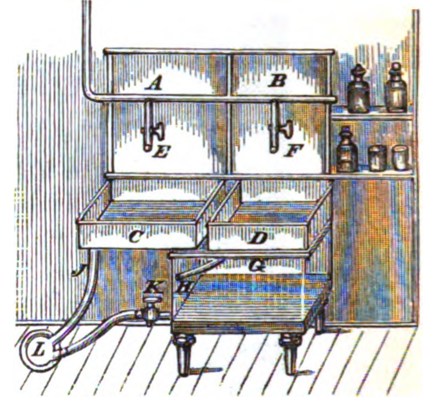


Fig. 115. Spültrog.

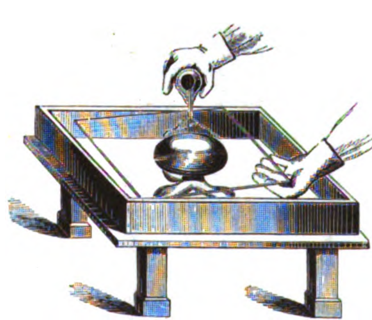


Fig. 114. Entwickelung grosser Platten.

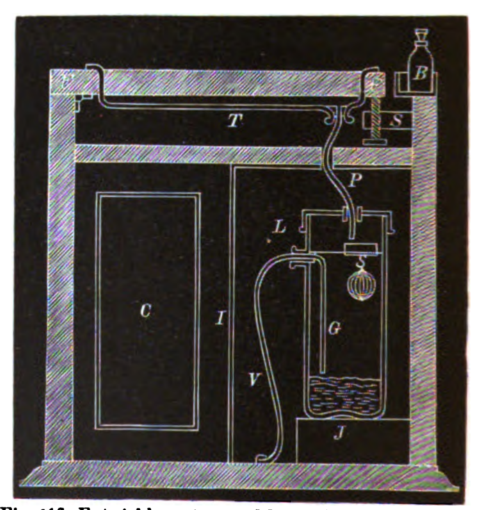


Fig. 116. Entwicklungstrog und Sammelgefäss für Silber.

führt die Spülwässer ganz an die Wand, so dass der Bodensatz nicht aufgerührt wird.

Fig. 116 zeigt eine ältere Anordnung[1]) eines Entwickelungstroges, welche allerdings nicht völlig empfehlenswerth erscheint, weil sie etwas complicirt ist und Chlor-

1) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 178; aus Brit. Journ.

silber in gesättigter Kochsalzlösung nicht unbedeutend aufgelöst wird; weshalb Ausfällen des ganzen Silbers mittels Zink (oder Kupfer etc.) vor dem Beseitigen der Waschwässer empfehlenswerther ist.

Der Ablauf *T* selbst ist in einen Holzrahmen *FF* eingelassen, welcher an dem einen Ende so mit Scharnieren befestigt ist, dass er über einen starken aufrechten Theil fällt, welcher über den Deckel eines tragbaren Schrankes *C* hervorsteht; das andere Ende des Rahmens ruht auf einer starken Holzschraube *S*, welche durch einen Arm geht der an einem, dem Schranke gegenüber stehenden aufrechten Theile befestigt ist; dadurch kann man den Ablauf wagrecht oder dessen eines Ende tiefer stellen, um die Ableitung nach Beendigung der Arbeit zu erleichtern. Eine vulkanisirte Kautschukröhre *P* führt alle Flüssigkeit in den Niederschlagskrug *J*, welcher auf einem Holzblocke in einem der Fächer des Schrankes steht. Dieser besteht aus einem Glaskruge, dessen Hals an einer Seite etwa in einem Fünftel der Höhe von oben durchbrochen ist; hier wird ein durchbohrter Kork eingepasst, durch welchen von inwendig die Biegung des kurzen Armes eines Hebers *G* führt; dieser Theil besteht aus einer Glasröhre, an deren hervorstehendem Ende eine vulkanisirte Kautschukröhre *V* befestigt ist, welche den langen Arm des Hebers bildet. Der Deckel des Kruges *L* besteht aus Guttapercha, und hat in der Mitte eine Oeffnung für die Abzugsröhre *P*; ein Stück Chlornatrium wird in Musselin eingebunden und so aufgehängt, dass es nahe der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, mit welcher der Krug gefüllt wird. Das Ende des Hebers wird in irgend einen passenden Abfluss eingeführt. Das Wirken der Vorrichtung besteht darin, dass jede Flüssigkeit, welche in den Krug gelangt, mit Salz gesättigt wird, wodurch das Silber als Chlorsilber sich niederschlägt. Sobald die Flüssigkeit bis zur Biegung des Hebers steigt, beginnt dieser zu arbeiten und der Krug wird geleert. Wenn der Chlorsilber-Niederschlag fast an das untere Ende des Hebers reicht, muss er weggenommen werden, da er sonst mit der abfliessenden Wassersäule hinausgezogen würde; wenn das Salz im Musselinsacke aufgelöst ist, muss neues nachgefüllt werden. Das Eintreten dieser beiden Umstände sieht man durch den Glaskrug. Eine Thür schliesst diesen Theil des Schrankes ab; das andere Fach ist mit Schubern und Leisten zum Verpacken von Flaschen, Bädern u. s. w. versehen. Rechts vom Ablaufe befindet sich ein fester Trog *B* für Flaschen und Entwickelungsgefässe. Links ist auf einem Arme über dem Ablaufe ein Wasserglter angebracht, und rechts eine grosse Glasflasche mit einem Zapfen aus Buchenholz für das destillirte Wasser, unter den Ablauf hält man eine mit Wasser gefüllte Guttaperchaschale, in welche man alle verdorbenen Platten legt, bis die Häutchen abgerieben werden; diese wird von Zeit zu Zeit sammt den verdorbenen Häutchen in den Krug *J* geleert.

A. Die gewöhnliche Entwickelung mit Eisenvitriol.

Nachstehend theilen wir bewährte Vorschriften für den Eisenentwickler mit und bemerken, dass alle Eisenlösungen als Entwickler im frischen, d. i. nicht oxydirten Zustande am schnellsten wirken, während alte Entwickler — in welchen durch die Wirkung der Luft allmählich das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeht und dabei roth wird — langsamer wirken, aber auch klarere Bilder erzeugen. Für Halbtonbilder zieht man erstere, bei Reproductionen von Kupferstichen etc. mitunter letztere vor. Gewisse Zusätze, z. B. Kupfervitriol, wirken als Verzögerer,

so dass beim Hervorrufen die Schatten zurückgehalten werden und klar bleiben, während die Lichter starke Deckung annehmen. Den Entwickler pflegt man nicht zweimal zu verwenden, weil er dann viel längere Exposition verlangt und harte Bilder gibt.

An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren sind folgende Entwickler im Gebrauche:

a) Für Halbtonbilder (besonders für weiches Collodion A, Seite 228):

Eisenvitriol	40 g,
Eisessig	30 g,
Alkohol	30 ccm,
Wasser	1000 ccm.

b) Für Strichreproductionen oder contrastreiche Negative:

Erste Vorschrift:	Eisenvitriol	30 g,
	Kupfervitriol	16 g,
	Eisessig	50 ccm,
	Alkohol	30 ccm,
	Wasser	1000 ccm.
Zweite Vorschrift:	Eisenvitriol	20 g,
	Concentrirte Schwefelsäure	1,3 ccm,
	Alkohol	30 ccm,
	Wasser	1000 ccm.

Die erste Vorschrift (mit Kupfervitriol) ist für Reproductionszwecke besonders zu empfehlen. Der zweite Entwickler (mit Schwefelsäure) hat nur den Vorzug der grösseren Wohlfeilheit, gibt aber keinen so feinen Silberniederschlag als der vorige; für gewöhnliche photolithographische Arbeiten ist er aber sehr gut verwendbar.

Ausserdem geben wir im Nachfolgenden noch eine Zusammenstellung anderer bewährter Entwickler-Vorschriften:

	I.	II.	III.	IV.
Eisenvitriol	6 Th.	$2^1/_2$ Th.	3 g	3 Th.
Eisessig	3 „	3—4 „	2,5 ccm	3 „
Wasser	100 „	100 „	100 „	100 „
Alkohol	—	—	2,5 „	9 „

I. ist Vogel's[1]) Entwickler für Porträte und Landschaften; II. für Strichreproductionen; zu beiden fügt man 2 Th. Alkohol auf obiges Quantum, wenn das Silberbad alt ist; III. Monckhoven's Porträt-Entwickler[2]); IV. Kleffel's Entwickler[3]).

1) Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 286.

2) Monckhoven's Traité Phot. 1880. S. 167.

3) Kleffel's Handb. d. Phot. 1880. S. 182.

Statt des theuren Eisessigs kann man nach H. W. Vogel ebensogut eine kleinere Quantität Schwefelsäure nehmen[1]): 1200 Th. Wasser, 60 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Schwefelsäure, 46 Th. Alkohol. Jedoch ziehen die meisten Practiker vor, den Entwickler mit Essigsäure anzusäuern (vergl. S. 255).

Für Reproductionen von Zeichnungen und Landkarten etc. ist noch folgender Entwickler empfehlenswerth: 350 Th. Eisenvitriol-Lösung (1:10) und 70 Th. Eisessig werden vermischt mit 22 Th. salpetersaurem Bleioxyd gelöst in 350 Th. Wasser; worauf man absetzen lässt und filtrirt[2]). Ueber die Eigenschaften des gebildeten salpetersauren Eisenoxyduls und andere Vorschriften s. S. 255.

Monckhoven's Entwickler für Strichreproductionen ist[3]): 100 Th. Wasser, 5 Th. Eisenvitriol, 1 Th. Weinsäure. Das Bild erscheint damit langsam (nach 30—40 Secunden), kräftigt sich aber bei genügender Entwickelung enorm. Wir ziehen den kupferhaltigen Entwickler vor.

Der Alkohol soll dem Entwickler die annähernd gleiche Dichte mit jener des Silberbades, welcher die empfindliche Platte deckt und Alkoholäther enthält, geben, sonst mischen sich die Flüssigkeiten nicht gut, bilden fettartige Streifen und Adern, welche nur eine theilweise Reduction veranlassen. Der Alkoholzusatz ist deshalb bei frischen Bädern nicht nothwendig, und auch dann weniger, wenn die Eisenlösung Essigsäure enthält. Statt des gewöhnlichen Alkohols (Aethylalkohol) kann Methylalkohol verwendet werden[4]). Auch denaturirter Spiritus kann als Zusatz zum Eisenvitriol-Entwickler ohne Nachtheil verwendet werden.

Die Eisen-Entwickler wirken sehr verschieden, je nachdem sie mehr oder weniger Eisensulfat enthalten. Wenn man eine gewisse Grenze nicht überschreitet, geben die starken Entwickler mehr Kraft oder richtiger gesagt eine gleichmässiger dichte Reduction an den Lichtern und Halbschatten als die schwachen Entwickler, und liefern deshalb weichere Bilder und erfordern ferner eine kürzere Expositionszeit. Die verdünnten Entwickler geben aber einen feineren Silberniederschlag als die concentrirten, arbeiten klarer[5]), entwickeln langsamer und reicher an Contrasten zwischen Licht und Schatten.

---

1) Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 286.

2) Volkmer, Die Technik der Reproduction 1880 (Mitth. über Gegenstände des Artilleriewesens).

3) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 163.

4) Noël schreibt dem mit Methylalkohol versetzten Entwickler sogar eine grössere Empfindlichkeit zu (Phot. Corresp. 1874. S. 213; aus Bull. Soc. franç.).

5) Vergl. hierüber besonders Rottier und Waldack (Bull. Assoc. Belge Phot. 1875. Bd. 2, S. 94. Archiv 1875). — Ferner s. Fig. 17, 18 und 19 im II. Bande dieses Werkes S. 52. — Gaudin veröffentlichte bald nach Entdeckung des Collodionverfahrens, dass concentrirte Lösungen wegen der raschen Wirkung oft Streifen geben

Die Concentration der Eisenvitriol-Lösung kann von 1 bis 10 Theile auf 100 Theile Wasser schwanken. Die gebräuchliche Concentration ist 3 bis 6 Theile Eisenvitriol auf 100 Theile Wasser. Stärkere Lösungen wendet man nur ausnahmsweise für sehr kurze Expositionen an, weil die Negative leicht monoton und schleierig werden [1]). Wenn die Bilder in Folge der Zusammensetzung des Collodions etc. zur Flauheit neigen, so sind verdünnte Entwickler am Platze [2]).

Die Temperatur hat auf den Entwickelungsprocess grossen Einfluss. An heissen Sommertagen bilden sich beim Entwickeln leicht Schleier, den Negativen mangelt es an Kraft und Brillanz. Im Winter vermindert sich die Empfindlichkeit; sinkt die Temperatur der Platten und Bäder unter 10 Grad C., so werden die Bilder häufig hart und unharmonisch. Gegenmittel sind im ersten Falle Abkühlen des Silberbades und Entwicklers durch kaltes Wasser, sowie Kühlhalten der Platten während der Exposition durch dahintergelegtes nasses Papier; Verdünnen des Entwicklers mit $^1/_3$ Wasser [3]); Vermehrung der Säure im Silberbade und Entwickler [4]). Kälte schadet im Allgemeinen weniger, sobald nur nicht

---

und Lösungen von 1:10 schon gut arbeiten, sehr verdünnte Lösungen aber sehr unempfindlich sind (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière.) — Nach Winstanley wirkt eine nicht angesäuerte concentrirte Eisenvitriol-Lösung (1:2) nicht besser (d. h. nicht detailreicher und dichter) als eine Lösung 1:8. Wohl aber zeigt sich ein Unterschied, wenn man die Lösung noch weiter verdünnt. Eine Lösung 1:16 bewirkt bedeutend grössere Intensität, bringt aber etwas weniger Details als die stärkeren Lösungen. In allen Fällen aber bringt der stärkere Entwickler das Bild rascher als der schwächere. Sehr verdünnte Lösungen, z. B. 1:100, geben nicht nur viel weniger Details, sondern auch weniger Intensität, als concentrirte Lösungen. Dies erklärt sich daraus, dass der ganz schwache Entwickler nicht hinreicht, das anhaftende Silberbad in genügender Masse zu reduciren. Diese Angaben gelten bei reiner, nicht angesäuerter Eisenvitriol-Lösung (Phot. Mitth. 1874. Bd. 11, S. 179; auch Phot. News und Brit. Journ.).

1) Le Gray, der Erfinder des nassen Collodionverfahrens wendete eine starke Eisenlösung an (500 g Wasser, 50 g Eisenvitriol, 10 Tropfen Schwefelsäure, 10 g Essigsäure; Le Gray's Photographie 1852. S. 104). — Godard (ABC de la Phot. 1854. S. 22) empfahl 5proc. Lösung: 5 Th. Eisenvitriol, 100 Th. Wasser, 15 Th. Eisessig, was noch heute gebräuchlich ist. — Jedoch gelingt die Entwickelung auch mit einer kalt gesättigten Eisenvitriol-Lösung.

2) Für bromidreiches Collodion empfiehlt sich ein schwächerer Entwickler als für ein jodreiches (5 bis 10 Gran Eisenvitriol pro Unze), sonst werden die Bilder zu flau; mit dem schwachen Entwickler kommen die höchsten Lichter genügend heraus, bevor sich die Schatten entwickeln.

3) Man wendet oft im Sommer eine 3proc. Eisenvitriol-Lösung an, im Winter eine 5—6procentige.

4) Entsteht bei grosser Hitze im Sommer Schleier, so verdoppele man die Essigsäure im Entwickler.

die Platte einfriert; man nimmt dann stärkere Entwickler und erwärmt diese sowie das Silberbad schwach (auf ungefähr 20 Grad C.). Haben Glasplatten und Entwickler bedeutend verschiedene Temperatur, so entstehen leicht Flecken [1]).

Durch Erwärmen des Entwicklers wird das Bild rasch zum Erscheinen gebracht und die Expositionszeit wird abgekürzt, freilich auf Kosten der Brillanz des Bildes; durch theilweises Erwärmen eines Theiles der Platte mittels eines untergestellten Wachslichtes während der Entwickelung kann ein Theil des Bildes besser herausgebracht werden [2]).

Der Verbrauch des Entwicklers beträgt per $^1/_{10}$ Quadratmeter oder 1 Quadratfuss 200 bis 300 ccm [3]).

B. Modificationen des Eisenentwicklers.

An Stelle des Eisenvitriols führte Meynier das viel luftbeständigere schwefelsaure Eisenoxydulammoniak im Jahre 1863 [4]) und Eder und V. Tóth das schwefelsaure Eisenoxydulnatron [5]) im Jahre 1876 in die Photographie ein. Obwohl die Salze, als auch deren Auflösungen haltbarer als gewöhnlicher Eisenvitriol ist, finden die ersteren wegen des höheren Preises gegenwärtig wenig Anwendung.

Diese Doppelsalze halten sich sowohl in fester Form als in Lösung besser als der Eisenvitriol, entwickeln sicher und rein und geben dieselbe Empfindlichkeit wie letzteres; mitunter kann man grössere Zartheit der mit Eisendoppelsalz entwickelten Bilder beobachten.

Wenn man äquivalente Entwickler verwenden will, verwende man auf 5 Th. Eisenvitriol je 7 Th. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak oder gleichfalls 7 Th. schwefelsaures Eisenoxydulnatron.

Essigsaures Natron und Ammoniak, essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) und andere essigsaure Salze zu Eisenvitriol gemischt bewirken die Entstehung von essigsaurem Eisenoxydul, welches rasch reducirt und den Niederschlag dunkler färbt. Bleizucker bildet mit Eisenvitriol einen Niederschlag von unlöslichem schwefelsaurem Bleioxyd, während essig-

---

1) Eisblumen auf gefrorenen Platten treten stärker hervor, wenn man dieselben vor dem Entwickeln aufthaut, als wenn man sofort entwickelt (Krüger, Licht. 1872. S. 284). — Durch ein glycerinhaltiges Silberbad kann man das Frieren erschweren (England und Chermside, Phot. News. 1875. S. 1).

2) Z. B. das Gesicht bei Kindern mit weissen Kleidern (Nicholas, Phot. Archiv. 1876. S. 118).

3) H. W. Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 286.

4) Phot. Archiv. 1863. S. 105. Böttger's Polytechn. Notizbl. 1863. S. 240.

5) Phot. Corresp. 1876. S. 147.

saures Eisenoxydul gelöst bleibt. Diese Beobachtung machten Gaudin[1]), Hardwich[2]), Krüger[3]), Rottier und Waldack[4]), der Verfasser und Andere.

Wenn man einem Eisenvitriol-Entwickler eine kleine Menge essigsaures Eisenoxydul (Ferroacetat) einverleibt, so bemerkt man im Allgemeinen eine sehr merkliche Vermehrung der Empfindlichkeit. In Folge dieses Zusatzes ist es möglich, sehr intensive und harmonische Negative zu erhalten, aber leider legt sich ein leichter Schleier meistens über die Platte.

Ein essigsäurehaltiger Eisenvitriol-Entwickler (5 Procent Eisenvitriol, 5 Procent Essigsäure) erhält durch das Einlegen von Eisenstücken nach einigen Stunden eine Vermehrung seiner entwickelnden Kraft. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Bildung einer geringen Menge Ferroacetat.

Um gute Resultate mittels Acetat zu erhalten, ist es unerlässlich, dass der Gehalt davon im Entwickler in engen Grenzen eingeschlossen ist. Zu wenig Acetat bringt keinen nennenswerthen Effect hervor; zu viel davon ertheilt dem Entwickler eine solch energische reducirende Kraft, dass das ausgeschiedene metallische Silber sich nicht nur an die Bildstellen lagert, sondern im Entwickler selbst schon sich massenhaft ausscheidet und die Negative dicht verschleiert.

Aber selbst ein entsprechend richtiger Gehalt des Entwicklers an Acetat gibt oft zu Uebelständen Veranlassung und gibt häufig fehlerhafte Negative.

Das essigsaure Eisenoxydul bringt also sehr bemerkenswerthe Effecte hervor; trotzdem ist es nicht absolut zu empfehlen. Es entwickelt wohl rasch und gibt dunkle Negative, allein seine allzu heftige Wirkung hindert das Entstehen brillanter Bilder. Trotz seiner Vorzüge in gewissen Fällen unterliegt es keinem Zweifel, dass mit essigsaurem Eisen weder die Sicherheit noch Regelmässigkeit der Wirkung erreicht wird, welche den Eisenvitriol und das Eisendoppelsalz auszeichnen.

Viele „Rapid-Entwickler", welche zum Theil als Geheimmittel um theures Geld verkauft wurden[5]), enthalten essigsaures Eisenoxydul, welches mittels verschiedener Salze gebildet wurde. Man setzt zum gewöhnlichen Eisenentwickler $^1/_8$ bis $^1/_2$ essigsaures Natron vom Gewichte des angewendeten Eisenvitriols zu oder (nach Henderson) $^1/_{10}$ essigsaures Bleioxyd etc.

Aehnlich wie essigsaures Natron wirkt ameisensaures Natron[6]), welches aber sehr wenig benutzt wurde.

Salpetersaures Eisenoxydul, welches nur in verdünnter Lösung existiren kann, entsteht unvollständig durch Zusatz von Salpeter, voll-

---

1) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 82.

2) Hardwich's Manual of phot. Chemistry. 1859; Deutsche Ausgabe 1863.

3) Krüger's Universal-Lehrb. d. Phot. 1864. S. 385.

4) Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 2, S. 93. Phot. Archiv. 1875.

5) Vergl. des Verfassers Abhandlung in Dingler's Polytechn. Journ. 1880. Phot. Wochenbl. 1880. S. 194.

6) Dieses Salz gibt mit Eisenvitriol ameisensaures Eisenoxydul, welches bei kurzer Exposition kräftige Negative gibt (Bottone, Phot. News. 1885. S. 269). Es ist aber Gefahr der Verschleierung vorhanden.

ständiger durch Zusatz von salpetersaurem Baryt oder Bleioxyd zu Eisenvitriol; die beiden letzteren bilden unlösliche Niederschläge der schwefelsauren Salze, von welchen man abfiltrirt. Entwickler, welche (neben Eisenvitriol) salpetersaures Eisenoxydul enthalten, schlagen weisses mattes Silber nieder, reduciren langsam, sicher und ohne Verschleierung. Sie eignen sich für Negative nach Zeichnungen, besonders aber wegen der weissen Farbe zu Collodionpositiven [1]). Ein im Negativverfahren gebräuchliches Recept ist S. 251 mitgetheilt.

Säurezusatz zum Eisenentwickler — speciell dem Entwickler mit Eisenvitriol — ist nicht unerlässlich nothwendig und man kann selbst mit starken nicht angesäuerten Eisenlösungen gute Bilder erhalten [2]), besonders wenn man schwefelsaures Eisenoxydulammoniak verwendet oder einen Zusatz von Zucker, Glycerin etc. gibt.

Ein Säurezusatz wurde jedoch seit den ersten Anfängen fast immer vorgezogen, weil die Wirkung regelmässiger und besser zu überwachen ist, die Platten klarer und brillanter werden, die Eisenlösung sich nicht durch Ausscheidung basischer Eisenoxydverbindungen trübt. Im Allgemeinen bewirken organische Säuren eine schwärzliche Färbung des Silberniederschlages.

Schwefelsäure wurde als nächstliegende Säure gleich anfangs zum Ansäuern des Eisenentwicklers benutzt [3]).

---

1) Dass man Collodionbilder mit salpetersaurem Eisenoxydul entwickeln kann, erwähnte schon Archer 1851. Hunt bemerkt, dass es bei Collodionnegativen das Silber mit weisser Farbe reducirt (Cosmos. 1852. Bd. 1, S. 25). Diamond wendete zur Entwickelung von Collodionbildern ein Gemisch von Bariumnitrat und Eisenvitriol 1853 an; bald darauf im selben Jahre Sisson Bleinitrat (angesäuert mit Essigsäure oder Ameisensäure) und Spiller Kaliumnitrat mit Eisenvitriol (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1. 1853. Phot. News. 1876. S. 283, 322, 323, 335; 1877. S. 81). — Man löst in der Regel 1 Theil Barium- oder Bleinitrat in Wasser auf und fügt die Lösung von $1^1/_2$ Theilen Eisenvitriol zu; es wird mit etwas Salpetersäure oder Essigsäure versetzt, absetzen gelassen und filtrirt. Genauere Recepte siehe bei Collodionpositiven. — Eisenentwickler mit Salpeter eignen sich nicht nur für Glaspositive, sondern auch für Negative, weil sie die Schatten sehr schön klar halten, z B. 3 bis 4 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Salpeter, 4 Th. Eisessig, 100 Th. Wasser und eventuell 2 Th. Alkohol (vergl. Mariot, Phot. Corresp. 1864. S. 62. Phot. Corresp, 1870. S. 195).

2) Z. B. von Gaudin (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 81; aus Lumière) und Schnauss mitgetheilt (Phot. Archiv. 1862. S. 157). — Vergl. Phot. News. 1873. S. 347.

3) S. S. 251. — Legros empfahl in seiner „Encyclopädie phot." 1856 auf 100 ccm Entwickler 1 Tropfen Schwefelsäure; ebenso Andere. Martin und dann Simpson machten aufmerksam, dass ein geringes Uebermass von Schwefelsäure schädlich sei, weil Lichter und Halbtinten wegen ihres ungefälligen Flimmerns in ein-

Essigsäure im Eisenentwickler wird für Negative meistens anderen Säuren vorgezogen [1]), weil sie kräftigere Schwärzen als Schwefelsäure und Salpetersäure gibt und eine angenehmere Farbe dem Silberniederschlage ertheilt.

Von den verschiedenen Säuren gibt Salpetersäure den weissesten Niederschlag, welche Farbe auch bei Gegenwart von freier Schwefelsäure entsteht; Essigsäure gibt ein gut deckendes bräunliches und Citronensäure ein dunkelschwarzes (bläulich-schwarzes) Bild [2]).

Ferner wurden verwendet: Citronensäure [3]), welche den Entwickler lange brauchbar erhält, und die Matrizen mehr blauschwarz färbt; Weinsäure, welche langsamer als Essigsäure entwickelt, aber mehr Intensität gibt [4]). — Ausserdem versuchte man: Ameisensäure [5]), welche leichter Schleier als andere Säuren gibt, aber als Beschleuniger angesehen wurde; Bernsteinsäure [6]), Borsäure [7]), Eisenvitriol-Lösung gesättigt mit

---

ander verschwimmen; besonders bei Negativen ist dies schädlich, weniger bei Positiven (Heinlein's Photographicon. 1864. S. 95). In neuerer Zeit brachte H. W. Vogel die Schwefelsäure wieder zur Anerkennung, indem er nur mit ganz wenig Schwefelsäure ansäuert, s. auch S. 251.

1) Le Gray's Entwickler s. Note 1, S. 252. — Bertsch war vermuthlich der Erste, welcher Essigsäure allein zum Ansäuern empfohlen, und zwar 4 Th. Eisessig auf 100 Th. Entwickler (Bertsch's Photographie sur verre. 1852. S. 19). Gaudin (Horn's Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière) zog diese Säure, weil sie kräftigere Schwärzen gibt, der Schwefel- und Salpetersäure vor.

2) Vergl. Phot. News. 1874. S. 186.

3) Es genügt davon die Hälfte der Essigsäure (Krone, Phot. Archiv. 1872. S. 112. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 91).

4) Renet (Horn's Phot. Journ. 1863. Bd. 20, S. 10 und 32) nimmt 5 Th. Eisenvitriol, $1\frac{1}{2}$ Th. Weinsäure, 100 Th. Wasser. — Hudson schlug 1853 vor, zur Eisenvitriol-Lösung Weinsäure und etwas Salpetersäure zu geben (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 139).

5) Diese Säure war schon um das Jahr 1853 zum Ansäuern des Eisenentwicklers verwendet (vergl. Sisson, Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 151). Später lenkte Wortley (Phot. News. 1861. S. 396. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156), welcher neben Ameisensäure auch Essigsäure anwendet, sowie Cooper und Godinus (Phot. Archiv. 1863. S. 172) u. A. die Aufmerksamkeit auf diesen Entwickler, welcher kürzere Exposition als Essigsäure gestatten soll. Ameisensäure fand wegen ihres Preises und der angeblichen Gefahr der Verschleierung wenig Eingang in die Praxis (vergl. Schnauss, Phot. Archiv. 1862. S. 72). — S. ferner Wortley (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 156; aus Phot. News); Monckhoven (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1864. Bd. 7, S. 81).

6) Schnauss (Phot. Archiv. 1866. S. 20; s. auch Archiv. 1867. S. 177).

7) Mackinlay (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 114. Horn's Journ. 1854. II, S. 99.

Stickoxyd[1]), ein wenig Oxalsäure[2]), Salicylsäure[3]), Gallussäure[4]) und Andere.

Manche Metallsalze bewirken grössere Klarheit des Eisenvitriol-Entwicklers, wie besonders Kupfervitriol[5]) und auch Zinkvitriol[6]), Bittersalz[7]), Alaun[8]); ferner wurde versucht schwefelsaures Uranoxydul[9]) u. A.

Man suchte durch Verbindung eines organischen Stoffes mit dem Eisenentwickler Bilder von der Zartheit der Eisenentwickelung mit Kraft der Pyro-Entwickelung zu erhalten, denn das ausgeschiedene Silber färbt sich dann dunkler.

Eisenvitriol-Entwickler, welche schwach verdickende organische Substanzen, wie Glycerin, Gelatine, Zucker etc. enthalten, bleiben länger klar, ohne sich zu trüben.

In dieser Hinsicht empfahl man: Milchzucker[10]), gewöhnlichen Zucker [Rohrzucker][11]), welcher grosse Brillanz und einen feinen Silber-

---

1) Soll nach Barker (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 26) sehr gut für directe Positive sein und beschleunigend wirken.

2) Wobei sich oxalsaures Eisenoxydul bildet (Kroh's Rapid-Entwickler), das aber wegen seiner energischen Wirkung nur in ganz kleiner Quantität vorhanden sein darf.

3) Ein Gemisch von Eisenvitriol und $^1/_2$ Proc. Salicylsäure, mit etwas schwefeliger Säure befeuchtet, wurde 1880 als „Rapid-Entwickelungssalz" verkauft (s. des Verfassers Analyse Phot. Corresp. 1880).

4) Die tintenartige Flüssigkeit wird durch Salpetersäure oder Citronensäure aufgehellt (Liesegang, Phot. Archiv. 1861. S. 43, 67 und 91; von ihm selbst aufgegeben).

5) Baratti mischt Kupfervitriol in den Eisenentwickler nebst Essigsäure, Zuckergelatine etc. (Phot. Archiv. 1867. S. 12). Hughes verwendet 10 Th. Eisenvitriol, 5 Th. Kupfervitriol, 500 Th. Wasser ohne Säure (Phot. Archiv. 1868. S. 169), jedoch ist Zusatz von Essigsäure vortheilhaft. — Vergl. Edwards (Brit. Journ. 1871, S. 182. Phot. Archiv. 1871. S. 117). — Nach Eich werden die Matrizen zarter (Phot. Archiv. 1872. S. 111) dadurch. — Für Reproductionszwecke vom Wiener k. k. militär-geographischen Institute zuerst eingeführt.

6) Gulliver, Yearbook of Photography for 1874. S. 79. Phot. Mitth. 1874. S. 12. Archiv. 1879. S. 20.

7) Phot. Archiv. 1867. S. 20; 1868. S. 169. Bull. de l'Assoc. Belge Phot. Bd. 2, S. 68.

8) Phot. News. 1879. S. 187.

9) Dieses Salz wirkt für sich allein als Entwickler (s. dieses Werk, Bd. II, S. 56). — Als Zusatz zum Eisenentwickler empfohlen von Fabre (Bull. Assoc. Belge. 1879. Bd. 6, S. 199).

10) Kaiser. 1861 (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156). Harrison (Phot. Archiv. 1866. S. 384).

11) Empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1864. S 498), welcher 3 g Zucker auf 100 ccm gewöhnlichen Eisenentwickler zusetzt. — Später besonders warm von Carey Lea empfohlen (Lea's Manual of Phot. 1869. Phot. Archiv. 1870. S. 226); oft wird

niederschlag gibt und deshalb nicht selten benutzt wurde; Gelatine gelöst unter Zusatz von Schwefelsäure [1]) oder Essigsäure [2]), Salpetersäure [3]), Aetzkali [4]) oder sogen. Collocin, d. i. Gelatine gelöst in Schwefelsäure und mit Zink behandelt [5]), welche Lösung alle Säure in Eisenentwicklern gut zu ersetzen vermag. Ferner Glycerin [6]), Albumin [7]) und viele, grossentheils ganz zwecklose Zusätze, wie Nitroglycerin [8]), Carbolsäure [9]), Nitrogelatine [10]), essigsaures Morphin [11]), welches die Reduction beschleunigt, Wasserglas, Essigäther, Salpeteräther, Caramel, Zimmetöl,

---

die erste Einführung des Zuckers in den Entwickler, wie ich glaube irrthümlich, Lea zugeschrieben. — Zuerst scheint das Gemisch von Zucker in dem Eisenvitriol (unter dem falschen Namen „zuckerschwefelsaures Eisenoxydul") in England 1863 die Aufmerksamkeit erregt zu haben; Law verkaufte 1864 ein Gemisch von Zucker mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak (Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 77).

1) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 258). Die meisten Photographen sowie Lea sättigten die freie Schwefelsäure durch Digeriren mit Eisenfeile oder neutralisirten mit Ammoniak und säuerten mit Essigsäure an (Cherril, Archiv. 1865. S. 332 u. A.). — Im fertigen Entwickler sind im Durchschnitt 0,5 bis 2 Proc. Gelatine und darüber enthalten.

2) Dieses Präparat ist einfacher als das vorige. Empfohlen von Hughes (Phot. Archiv. 1865. S. 332 und 387), Davanne (Archiv. 1866. S. 211). Man löst z. B. 1 bis 2 g Gelatine nebst wenig Wasser in 8 g Eisessig und vermischt es mit 15 bis 20 g Eisenvitriol gelöst in 300 ccm Wasser. — Vergl. Székely (Phot. Corresp. 1865. Bd. 3, S. 8).

3) Towler (Phot. Archiv. 1867. S. 262).

4) Fälschlich „Glycocoll-Entwickler" genannt. Z. B. Bienert (Phot. Archiv. 1866. S. 393), Bardwell (Archiv. 1870. S. 240) u. A. Selbstverständlich wird die Lösung nachher angesäuert.

5) Carey Lea (Phot. Archiv. 1876. S. 78). Man löst 170 g Gelatine in einer Mischung von 280 ccm Wasser und 187 ccm Schwefelsäure; nach erfolgter Lösung wird mit 375 ccm Wasser verdünnt, 2 Stunden in einem Kolben im Wasserbade gekocht, dann 30 g granulirtes Zink zugesetzt und noch $1^1/_2$ Stunden digerirt. Auf 100 ccm bis 5 Proc. Eisenvitriol-Lösung kommt 1 Tropfen der Flüssigkeit und sonst keine Säure.

6) Hughes nimmt auf 500 Th. Entwickler 1 Th. Glycerin (Phot. Archiv. 1872. S. 8; aus Yearbook of Phot.).

7) Fitzgibbon (Phot. Archiv. 1866. S. 215; aus Humphrey's Phot. Journ.). — Dunmore (Phot. Corresp. 1874. S. 232; aus Brit. Journ.).

8) Bottone.

9) Kaiser, Phot. Archiv. 1867. S. 65.

10) Falscher Name für eine wässerige mit Salpetersäure gekochte Gelatinelösung; empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1867. S. 264 und 268).

11) Essigsaures Morphin ist für sich allein ein Entwickler (De Roth, Phot. Archiv. 1867. S. 233). — Krüger empfahl es zum Eisenvitriol-Entwickler Essigsäure zuzusetzen (Phot. Archiv. 1872. S. 190).

Apfelmost, Traubensaft, Absud von Gerste oder Eschenrinde, Sauerkraut etc. Ferner eine Lösung von Baumwolle, Stärke, Gummi, Mehl oder Oelen in Schwefelsäure und dann mit Eisen gesättigt[1]) u. A.

C. Der Pyrogallol-Entwickler.

Die Entwickelung mit saurer Pyrogallol-Lösung ist bei nassen Collodionplatten kaum mehr im Gebrauch; sie gestattet keine so kurze Belichtung und gibt starke Intensität und grosse Contraste, was namentlich bei Jodcollodion, weniger bei Jodbromsalzen hervortritt (Hardwich), weshalb dieser Entwickler für Strichreproductionen brauchbar ist, jedoch auch in diesem Falle gänzlich durch den Eisenvitriol-Entwickler verdrängt wurde. Dagegen sind mit Pyrogallol und Essigsäure entwickelte nasse Collodionplatten wegen des brillanten warmen Tones für Transparentbilder brauchbar (Eder's Jahrbuch f. 1888. S. 409).

Auch die reducirende Wirkung des Pyrogallols (Pyrogallussäure) auf Silbernitrat muss durch Zusatz von Säuren, ähnlich wie bei Eisenvitriol, gehindert werden, weshalb schon Archer 1851 den Zusatz von Essigsäure empfahl[2]), ebenso wie Bingham[3]); ersterer theilte auch mit, dass Zusatz von Salpetersäure die Farbe des Silberniederschlages weisser macht.

Im Jahre 1855 untersuchten Girard und Davanne[4]) die Wirkung verschiedener Säuren im Pyro-Entwickler für nasse Platten und fanden: Schwefelsäure, Salpetersäure, Ueberchlorsäure gaben dünne (mitunter graue) Bilder; arsenige Säure intensive Schwärze; Essigsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure wirken gut; weniger gut Ameisensäure, noch weniger Benzoësäure, Camphersäure, Gallussäure[5]), während Borsäure und Tannin wenig Effect machen.

Der Pyrogallol-Entwickler hat folgende practische Zusammensetzung:

	Monckhoven	Hardwich	Barreswil und Davanne
Pyrogallol	1 Theil	1 Theil	1 Theil
destillirtes Wasser	300 „	480 „	250 „
Eisessig	30 „	20 „	20 „

1) Ferry (Phot. Archiv. 1867. S. 152).

2) La Lumière. 1851. S. 115. Seine Vorschrift war: 1 Th. Pyrogallol, 480 Th. Wasser und 60 Th. Eisessig.

3) Technologiste. 1852. S. 583.

4) Bull. Soc. franç. Phot. 1855. Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 217.

5) Gemische von Pyrogallol und Gallussäure wirken langsamer als ersteres allein. Z. B. 1 Th. Pyrogallol, 1 Th. Gallussäure, 3 Th. Citronensäure, 480 Th. Wasser kann als langsam wirkender Landschaftsentwickler benutzt werden.

Man kann die 30 Theile Eisessig in dieser Formel auch durch 1 Theil Citronensäure[1]) und 10 bis 20 Theile Alkohol ersetzen; die Negative erhalten dadurch eine bläuliche Färbung, die mehr Licht durchgehen lässt, während die mit Essigsäure erhaltenen Negative bräunlich sind. Es wurden noch viele Abänderungen des Pyro-Entwicklers versucht[2]). Steigerung der Concentration kürzt die Belichtungszeit ab[3]).

Durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft beginnt in der Pyrogallol-Lösung eine langsame Zersetzung. Sie bekommt nach Verlauf einiger Wochen, ja zuweilen sogar nach einigen Stunden, eine bräunliche Färbung. So lange sie klar bleibt, ist sie auch in diesem Zustande noch brauchkar; wenn sie aber undurchsichtig und trübe wird, muss sie verworfen werden.

Die einmal gebrauchte Pyro-Lösung darf niemals zum zweiten Male gebraucht werden.

Gemische von Pyrogallol und Eisenvitriol mit entsprechendem Säurezusatz, welche energischer wirken sollten, haben sich nicht bewährt[4]), so wenig wie Zusatz von Alaun, salpetersaurer, essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde[5]) oder Kupfervitriol[6]).

D. Metol und Hydrochinon als Entwickler.

Saure Lösungen von Metol (Methylparaamidometakresol[7]) und Hydrochinon wirken als Entwickler für nasse Collodionplatten, ohne einen Vortheil vor dem billigeren Eisenvitriol zu zeigen; sie sind des-

1) Pyrogallol-Entwickler mit Citronensäure bleibt nach dem Vermischen mit Silberlösung länger klar als der mit Essigsäure. Erstere verhindert auch das Solarisiren und die Verschleierung besser.

2) Pyrogallol mit Weinsäure, welche grosse Klarheit in den Weissen gibt, siehe Laborde (La Lumière. 2. April 1853); — mit Ameisensäure (Maxwell Lyte, Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 116. Claudet, Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1862. Bd. 6, S. 65).

3) Man kann das Verhältniss von Pyrogallol zu Wasser auf 5 : 100 steigern und erhält damit bei sehr kurzer Exposition weiche Bilder (Liesegang, Phot. Archiv. 1868. S. 94).

4) Schon empfohlen von Archer (Athenaeum; auch Humphrey's Journ. 1852. Bd. 4, S. 9), Gaudin (Humphrey's Journ. 1852. Bd. 4, S. 236), Knott (Journ. Phot. Soc. London. 1853. B. 1, S. 115). Tunny mischte eine Lösung von 15 Th. Eisenvitriol in 480 Th. Wasser mit einer Lösung von 2 Th. Pyrogallussäure in 480 Th. Wasser und setzte soviel Citronensäure zu, bis der entstandene Niederschlag sich wieder auflöste (Brit. Journ of Phot. 1861. Phot. Monatsbl. 1862. Bd. 1, S. 62).

5) Laborde (Phot. Archiv. 1863. S. 176; aus Bull. Soc. franç.).

6) Lorenz (Brit. Journ. Phot. 1871. S. 157, 167, 177, 179).

7) Als Entwickler für Trockenplatten eingeführt von Hauff in Feuerbach (siehe Eder's Jahrb. f. Phot. für 1893. S. 62).

halb für diesen Zweck nicht zu empfehlen. Dagegen wirken Mischungen von Hydrochinon oder Metol mit Silbernitrat gut als Verstärker für nasse Collodionplatten (s. Verstärkung, Seite 263).

VIII. Beurtheilung, ob die Expositionszeit richtig war.

Das Abschätzen der Aufnahmezeit bildet, wie wir schon bemerkt haben, eine der Hauptschwierigkeiten in der Photographie. Wenn ein Gegenstand kräftig beleuchtet ist, oder active Farben neben inactiven besitzt, z. B. Roth neben Blau, muss man nothwendigerweise nach dem schon früher ausgesprochenen Grundsatze länger belichten, damit auch die Details in den Schatten zum Vorscheine kommen.

Nichts desto weniger gibt es eine Grenze, sowohl für die Ueberexposition als für die Unterexposition, die man erst nach dem Entwickeln oder sogar erst nach dem Fixiren erkennt.

Wenn die Exposition allzu kurz war, entwickeln sich nur die hellen Partien des Negativs, und in den Schatten erhält man niemals deutliche Details. So lange man dann auch die Wirkung des Hervorrufers fortsetzen mag, es kommt kein Bild zu Stande. In diesem Falle muss man ein neues Bild aufnehmen. Zu schwache (dünne) Negative kann man verstärken, sobald sie genug Zeichnung in den Schatten besitzen. Es ist dabei leicht einzusehen, dass die Verstärkung nicht bei solchen Bildern anwendbar ist, welche der Zeichnung in den Schatten entbehren, sondern nur bei denjenigen, wo die Unterexposition keine allzu bedeutende war.

Wenn im Gegentheile die Exposition zu lange dauerte, erscheint das Negativ grau und einförmig; die Schwärzen haben keine Kraft und ein grauer Schleier überdeckt alle Theile des Bildes. Die Entwickelung geht dann sehr rasch vor sich, aber das Bild ist nicht zu gebrauchen.

Wir können auf diesen Punkt nicht dringend genug aufmerksam machen, weil von der grösseren oder geringeren Kenntniss desselben zum grossen Theile der künstlerische Werth eines Bildes abhängt.

IX. Das Verstärken vor dem Fixiren.

Zeigen die Negative alle Details in den Schatten, sind sie aber zu dünn, so geben sie monotone graue Abdrücke. Man muss dann die Verstärkung vornehmen, die vor oder nach dem Fixiren erfolgen kann.

Die Verstärkung vor dem Fixiren ist eigentlich eine fortgesetzte Entwickelung und muss somit in der Dunkelkammer geschehen. Es verstärken sich die Halbschatten gleichfalls und bei andauerndem

Verstärken werden auch die Schattenpartien kräftiger, denn die Silberverstärkung ist gleichzeitig eine „Nachentwickelung". Handelt es sich also darum, möglichst klare Schatten bei Reproductionen zu erhalten, so darf man die Negative vor dem Fixiren nicht allzusehr verstärken; die Verstärkung nach dem Fixiren kann selbstverständlich nur als ausschliessliche Verstärkung betrachtet werden. Die Silberverstärkung wirkt beim nassen Collodionverfahren sehr günstig. Fehlt es den Bildern an Kraft, so giesst man frischen Entwickler auf, welchem man etwas Silbernitratlösung zugesetzt hat [1]); dadurch vermehren sich die Contraste zwischen Licht und Schatten.

Man kann zu dem gewöhnlichen Eisenentwickler gleich viel einer Lösung von 2 Th. Silbernitrat, 3 Th. Citronensäure, 2 bis 3 Th. Alkohol, 100 Th. Wasser zusetzen [2]). Dieser Verstärker kann unmittelbar auf die mit Eisen hervorgerufenen Negative (ohne abzuspülen) aufgegossen werden.

Der Verstärker mit Eisenvitriol trübt sich rasch [3]) und gibt leicht in der Hand des Ungeübten zu einem körnigen Niederschlage Veranlassung, weshalb man in der Praxis meistens die Pyrogallol-Silberverstärkung vorzieht.

1. Pyrogallol-Silber-Verstärkung. Mischungen von Pyrogallol und Silbernitrat, nebst etwas Säure geben eine langsame gut deckende Silberreduction; Pyrogallol arbeitet langsam und sicher, setzt nicht so leicht einen körnigen Niederschlag ab, als Eisenvitriol und Silbernitrat und gibt einen dichteren Niederschlag, dessen Farbe besser deckt. Wendet man den Pyro-Verstärker nach dem Hervorrufen mittels Eisen an, so muss man die Eisenlösung gut abspülen. Eine gute Vorschrift für Pyrogallol-Silberverstärkung, welche an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien gebräuchlich, ist folgende:

Pyrogallol	3 g,
Wasser	200 ccm,
Citronensäure	4 g.

---

1) Diese Beobachtung machte schon Archer 1851 (La Lumière. 1851. S. 114), Montizon (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 24) u. A.

2) Nach H. W. Vogel (Lehrb. d. Phot. 1878 S. 287).

3) Ist das Eisenvitriol mit Citronensäure oder Weinsäure angesäuert, so hält es sich länger klar als wenn es mit Essigsäure angesäuert wurde. Blanchard empfiehlt als Eisenlösung: 1 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Citronensäure und 100 Th. Wasser (Phot. News. 1863. Phot. Mitth. Bd. 1, S. 5; Bd. 4, S. 33). — Ueber die Farbe des reducirten Silbers s. S. 256.

Vor dem Gebrauche fügt man zu dieser Lösung einige Tropfen (bis ein viertel Volumen) einer 5 procentigen Silbernitrat-Lösung zu [1]). Das Gemisch wird sofort aufgegossen und man lässt es durch fortwährendes Bewegen der Platte herumfliessen, bis die gewünschte Dichte erreicht ist; trübt sich das Gemisch früher, so giesst man es ab und trägt ein neues auf. Gebräunte Pyrogallolmischungen färben das Collodionnegativ bräunlich und bewirken Flecken. Die saure Pyrogallollösung hält sich mehrere Wochen lang. Man wäscht nach dem Verstärken und schreitet zum Fixiren.

2. Hydrochinon-Silber-Verstärker. Wie zuerst Baron Hübl mittheilte (Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1890. S. 221), wirkt Hydrochinonlösung, welche mit Citronensäure oder Schwefelsäure angesäuert und mit Silbernitrat-Lösung vermischt ist, sehr gut als Silberverstärker für nasse Collodionplatten, indem das Gemisch in analoger Weise, wie Pyrogallol und Silbernitrat allmählich metallisches feinzertheiltes Silber ausscheidet, welches sich an den Bildstellen anlagert. Hydrochinon wirkt langsamer als Pyrogallol oder Metol. Diese Verstärkungsmethode ist namentlich vor dem Fixiren sehr empfehlenswerth, weil damit die Negative zart und harmonisch gekräftigt werden und deshalb namentlich Halbtonbilder recht gut zu verstärken sind.

Es werden hierfür gelöst:

Hydrochinon	10 g,
Citronensäure	6 g,
Wasser	1000 ccm.

Vor dem Gebrauche werden der Hydrochinonlösung einige Tropfen, bis $^1/_3$ Volumen einer Silbernitrat-Lösung (1 : 20) zugesetzt. Die Hydrochinonlösung ist mehrere Wochen lang haltbar. Die Hydrochinonentwickelung, welche in obiger Form auch an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien ausgeübt wird, wirkt zarter, als die Eisenvitriol-Silber-Verstärkung und hat gegenüber der Pyrogallol-Silber-Verstärkung den grossen Vortheil, dass sie weniger Gefahr der Erzeugung von braunen Flecken mit sich bringt und regelmässiger als letztere wirkt. (Halbtonbilder können auch nach dem Fixiren mit Hydrochinon verstärkt werden, jedoch ist dann die Verstärkung weniger ausgiebig, als z. B. die Metol-Verstärkung; s. d.).

3. Metol-Silber-Verstärkung. Mischungen von Metol (s. S. 260) mit Silbernitrat und Citronensäure geben vortreffliche Verstärker (zuerst

[1]) Oder ein altes Negativ-Silberbad, welches mit dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt wurde. Jedoch kann ein solches Silberbad Punkte im Bilde verursachen, sobald sich Jodsilber während der Verstärkung ausscheidet

bekannt gegeben von Baron Hübl, Phot. Corresp. 1892. S. 591; Eder's Jahrbuch f. 1893. S. 404 und 414). Man löst:

Metol	15 g,
Citronensäure	10 g,
Wasser	1000 ccm

und fügt vor dem Gebrauche ungefähr $^1/_5$ bis $^1/_3$ Volumen Silbernitrat-Lösung (1:20) hinzu. Diese Verstärkung eignet sich wohl auch zur Verstärkung vor dem Fixiren, wirkt jedoch entschieden günstiger als Verstärker nach dem Fixiren (sowohl für Bade-Collodionplatten als auch für Collodionemulsionsplatten). In letzterem Falle lässt man die fixirten und gewaschenen Platten zunächst ganz trocken werden, weil die Verstärkung auf vorher trocken gewordenen Collodionbildern besser und gleichmässiger wirkt. Das Negativ wird zunächst mit der Metollösung allein gut überspült, dann die Mischung von Metol und Silbernitrat aufgetragen. Die Verstärkung erfolgt rasch und kräftig; da die Metol-Silber-Verstärkung beim Auftrocknen stark nachdunkelt, so erhält man recht gut deckende Matrizen.

[An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien wird der Metol-Silber-Verstärker mit Vorliebe nach dem Fixiren auf trockenen Platten angewendet. Man kann auch Negative, welche mit Quecksilberchlorid und Ammoniak verstärkt wurden und dann noch zu schwach sind, hinterher (nach dem Trocknen) mit Metol-Silber verstärken und erhält grosse Dichte. Eder.]

X. Das Fixiren.

Durch das Fixiren wird das unveränderte Jodsilber oder Bromsilber aus der entwickelten Platte mittels Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natron (Fixirnatron) entfernt. Das Fixiren soll an der noch feuchten Schicht vorgenommen werden, weil sich die Poren der Collodionschicht nach dem Trocknen schliessen und dann das Fixiren sehr verlangsamt wird.

Fixiren mittels unterschwefligsaurem Natron (Fixirnatron, Natriumthiosulfat). Gegenwärtig wird allgemein das Fixirnatron zum Fixiren von Collodionplatten benutzt, weil es die Halbtöne des Bildes nicht angreift und nicht giftig ist, aber es verlangt ein sorgfältiger ausgeführtes Abwaschen; es ertheilt dem Silberniederschlage eine bräunliche Farbe. Die Wirkung ist ziemlich langsam, weil sich Jodsilber im Fixirnatron nur langsam auflöst (vergl. Valenta's Löslichkeitsbestimmungen von Silbersalzen in Fixirmitteln, Phot. Corresp. 1894); deshalb nimmt man das Fixiren in Schalen vor. Die übliche Concentration ist 1 Theil Fixirnatron auf 3 bis 5 Theile Wasser.

Die unterschwefligsaure Natronlösung muss in einer tiefen Schale auf einem besonderen Tische der Dunkelkammer aufbewahrt werden, weil der kleinste Tropfen, welcher zufällig in das Silberbad oder den Entwickler kommen könnte, dasselbe verdirbt.

Fixiren mittels Cyankalium. Das Cyankalium fixirt das Jodbromsilber viel leichter als das Fixirnatron und namentlich beim Jodsilber ist dasselbe sehr dem Fixirnatron an Raschheit der Auflösung überlegen, wie E. Valenta (Phot. Corresp. 1894) nachwies. Man verwendet das Cyankalium in einer Concentration ca. 1:20 als Fixirmittel, jedoch nur selten (z. B. für Ferrotypie, sowie mitunter zur Autotypie).

Das Cyankalium ist ein heftiges Gift, deshalb ist bei Verwendung dieser Substanz die grösste Vorsicht dringend anzurathen, zumal wenn man leichte Verletzungen an den Händen hat.

Die Cyankaliumlösung wird über die Platte gegossen[1]); sie wirkt binnen 3 bis 4 Secunden. Dann muss man sofort abwaschen, sonst greift sie die zarten Halbschatten an, was namentlich bei ganz frischer Lösung zu fürchten ist. Dagegen wird ein leichter Schleier ganz weggenommen, was namentlich für Autotypie sowie Ferrotypie von Wichtigkeit ist.

Die Cyankaliumlösung wäscht sich aus den Platten viel leichter aus, als Fixirnatron. Jedenfalls muss schliesslich unter fliessendem Wasser (einer Brause etc., s. Ergänzungsband dieses Werkes S. 106, Fig. 156 und 157) bestens gewaschen werden, wenn die Negative beständig bleiben sollen[2]).

Andere Fixirmittel, welche empfohlen wurden, z. B. Schwefelcyanammonium[3]), unterschwefligsaures Ammoniak[4]), haben sich nicht bewährt.

---

1) Eintauchen der Platte in eine mit Cyankaliumlösung gefüllte Cuvette ist der Gesundheit zuträglicher.

2) Das Fixirnatron kann später herauskrystallisiren und sogar die Lackschicht sprengen.

3) Vorgeschlagen von Meynier 1863 zum Fixiren von Collodionnegativen und Papierbildern. Für erstere soll die Lösung mindestens 30 procentig sein (Phot. Archiv. 1863. S. 105). Belitzki verwendete sogar 50 bis 80 procentige Lösungen (Bull. Soc. franç. Kreutzer's Zeitschr. 1863. Bd. 7, S. 118). Schwefelcyanammonium wirkt langsamer als Cyankalium, greift aber die zarten Schatten nicht an. Aehnlich wirkt Schwefelcyankalium.

4) Dargestellt durch Fällen von unterschwefligsaurem Natron mittels Chlorbaryum und Zersetzen des entstandenen Barytsalzes mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Ammoniak. Das unterschwefligsaure Ammoniak soll rascher fixiren als das Natronsalz (Spiller, Phot. Archiv. 1868. S. 62), was aber nach Valenta nicht richtig ist.

Verwendung nicht fixirter Collodionnegative zum Copiren. Wenn das Bild nur schwach gekommen ist, benützt man weder Fixirnatron noch Cyankalium, sondern man kann dem Jodsilber[1]) die Lichtempfindlichkeit benehmen, statt es zu entfernen. Schon durch mehrmaliges Waschen wird die Lichtempfindlichkeit merklich geschwächt, vollständig zerstört aber durch Eintauchen der Platte in eine Lösung von Bromkalium (1:40) oder schwefelsaurem Eisenoxyd (1:500), oder Seesalz (gesättigt), was schon lange bekannt ist[2]). Man wäscht dann und trocknet. Nicht fixirte Platten werden zum Copiren äusserst selten verwendet.

XI. Das Verstärken nach dem Fixiren.

Erst nach dem Fixiren und Trocknen kann man mit grösserer Sicherheit bestimmen, ob ein Negativ den zum Copiren nöthigen Grad der Dichte hat. Deshalb wird häufig das Negativ erst dann verstärkt oder im entgegengesetzten Falle abgeschwächt.

Für Porträte und Landschaften dürfen die Weissen im Negative nicht ganz undurchsichtig sein, sonst erscheinen die Copien hart und kreidig; man wendet am besten für Halbtonbilder die Silber-Verstärkung an. Dagegen soll bei Negativen von Zeichnungen, Drucken, Stichen etc. die Deckung sehr vollständig sein, wofür sich am besten Quecksilber-Verstärkungen eignen. Für intensiv gedeckte Matrizen (Strichzeichnungen, welche mittels Photolithographie reproducirt werden sollen) eignet sich am besten die Jodquecksilber-Verstärkung mit Schwefelammonium-Schwärzung (s. sub C), dann auch die Verstärkung mit Quecksilberchlorid-Schwärzung mit Ammoniak und nachträgliche Metol-Silber-Verstärkung (s. sub B); ferner gibt für derbere Zeichnungen die Bleiverstärkung (s. sub H) ausgezeichnete Resultate.

Autotypienegative werden mit Quecksilberchlorid und nachträglicher Schwärzung mit Fixirnatron und Chlorgold, sowie mit anderen Quecksilberverstärkern, gekräftigt (s. sub B); auch die Kupferverstärkung steht hierfür im Gebrauche.

Man beachte, dass bei schleierigen Negativen sich auch der „Schleier“ verstärkt und sie dann unbrauchbar werden; soll ein Negativ ausgiebig verstärkt werden, so muss es möglichst klar und rein sein.

A. Die Verstärkung mit Silber.

Hierzu eignet sich am besten dieselbe Verstärkung, wie wir sie Seite 262 als anwendbar vor dem Fixiren beschrieben haben. Es muss der Fixirer aber sorgfältigst ausgewaschen werden, da Fixirnatron

1) NB. Dies gilt nur für Jodsilber; Chlor- und Bromsilber färben sich dunkel.

2) Le Gray (Photographie. 1852. S. 106. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 13); Barreswil und Davanne (Phot. Chemie. 1863. S. 196) u. A.

beim Zusammentreffen mit überschüssigem Silbernitrat Flecken geben würde.

Für Porträte, Landschaften und Halbtonbilder ist Silberverstärkung von allen die geeignetste. Man benützt Pyrogallol und Citronensäure nebst etwas Silbernitrat oder in neuerer Zeit den Hydrochinon- oder Metol-Silber-Verstärker, letzteren besonders bei getrockneten Matrizen. Gallussäure an Stelle der Pyrogallussäure wirkt sicher aber viel langsamer[1]).

Es gelingt die Silberverstärkung auch gut, wenn man die fixirten Negative wäscht und durch Uebergiessen mit Jodtinctur (s. S. 270) in Jodsilber überführt, hierauf wäscht und mit Silber verstärkt[2]). Diese Methode ist im Allgemeinen wenig gebräuchlich.

B. Die Verstärkung mit Quecksilberchlorid.

Es war schon von Archer 1851 angegeben, dass Collodionbilder durch Einwirkung von Quecksilberchlorid-Lösung sich weiss färben und undurchsichtig werden. Es bildet sich nach der Gleichung

$$Ag_2 + 2\,Hg\,Cl_2 = 2\,Ag\,Cl + Hg_2\,Cl_2$$

Chlorsilber und Quecksilberchlorür (Calomel), welches sich an den Bildstellen als weisser unlöslicher Niederschlag anlegt. Dieser weisse Niederschlag, welcher, trotzdem er wenig durchsichtig ist, viel chemisch wirksame Strahlen durchlässt, muss gelb, braun oder schwarz gefärbt werden, damit er beim Copiren genügend deckt.

Man wäscht das Negativ von Fixirnatron gut aus, sonst bilden sich gelbbraune Flecken von Schwefelquecksilber, und legt das Negativ in eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid oder übergiesst es damit. Nasse Schichten verstärken sich rascher als getrocknete. Die Lösung von Quecksilberchlorid wird durch Sättigen von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilbersublimat oder durch Auflösen von

Quecksilberchlorid . . .	5 g,
in Wasser	100 ccm

hergestellt. Zusatz von etwas Salzsäure (2 bis 3 Tropfen pro 100 ccm) — was schon Archer empfahl — bewirkt grössere Klarheit. Das weisse Negativ wird nun gewaschen und hierauf entweder durch Ueber-

---

1) Empfohlen zuerst für Collodion von Bertsch (Photographie sur verre. 1852. S. 21), welcher Gallussäure-Verstärkung aber vor dem Fixiren anwandte, während Barreswil und Davanne Pyrogall und Gallussäure mischten, um eine langsamere Wirkung als mit Pyro allein zu erzielen (Phot. Chemie. 1863. S. 191). Vergleiche Jastrzembski's Gallus-Verstärkung für Gelatineplatten.

2) Empfohlen von Barreswil und Davanne (Handb. d. Phot. 1854. S. 90); Towler (The Silver Sunbeam. 1864. S. 147. Phot. Archiv. 1864. S. 498).

giessen mit Ammoniak[1]), oder Schwefelwasserstoff[2]), oder Schwefelammonium[3]), oder unterschwefligsaurem Natron[4]), oder Cyankalium[5]) oder Natriumsulfit geschwärzt oder mittels Jodkalium[6]) oder Jodkalium und Ammoniak[7]) gelbbraun oder mittels Murexid[8]) purpurroth gefärbt.

Am gebräuchlichsten ist die Schwärzung mit Ammoniak, wobei die Zartheit der Matrize gut gewahrt bleibt, also auch für Landschaften und Gemälde anwendbar ist; und jene mit Jodkalium, wobei ausserordentlich grosse Dichte erreicht wird, aber die Halbtöne verloren gehen (für Strichreproductionen geeignet).

Die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Ammoniak wird in der Weise vorgenommen, dass man das fixirte Collodionnegativ gut wäscht und am besten in noch feuchtem Zustande mit der auf Seite 267 angegebenen Quecksilberchlorid-Lösung durch Baden oder Uebergiessen bleicht. Je länger die Quecksilberchlorid-Lösung wirkt, desto kräftiger ist bis zu einer gewissen Grenze die Verstärkung; die Grenze ist erreicht, wenn das Negativ von der Vorder- und Rückseite weiss erscheint. Man wäscht hierauf gut mit Wasser und übergiesst die noch nasse Schicht mit verdünntem Ammoniak, (1 Th. Ammoniak und 3 bis 10 Th. Wasser), worin die Schwärzung alsbald erfolgt. Es wird hierbei das Gemisch von weissem Chlorsilber und Quecksilberchlorür in schwarzes Mercurammoniumchlorid übergeführt (nach der Gleichung: $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2 \cdot Hg_2Cl + NH_4Cl$), während sich etwas Silbermetall neben sich auflösendem Chlorsilber bildet und beide ersteren im Bilde verbleiben.

Die Verstärkung mittels Quecksilberchlorid und Natriumsulfit wird ganz analog durchgeführt, nur erfolgt die Schwärzung

1) Als Erfinder dieser Methode gilt Lespiault (s. Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 91). Das Ammoniak kann bis 1:10 mit Wasser verdünnt werden.

2) Zuerst wohl von Donny empfohlen (Journ. Phot. Soc. Lond. 1854. Bd. 1, S. 186).

3) Schon von Robberts empfohlen (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 55).

4) Z. B. schon von Archer, Le Gray (Phot. 1854. S. 143), Buckler (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 206. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 10) verwendet.

5) Starke Cyankaliumlösungen fressen das Bild an. Gut verstärkend wirkt nur Cyankalium, gesättigt mit Cyansilber.

6) Erfunden von Maxwell Lyte 1853 (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 128). Paul theilte 1854 mit, dass diese Verstärkung durch Behandeln mit Cyankalium allmählich wieder geschwächt werden kann (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 1, S. 212).

7) Jodkalium und Ammoniak bewirkt ein dunkleres Braun als Jodkalium allein; an der Luft werden derartige Negative oft wieder gelb.

8) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 184).

mittels einer Lösung von 1 Th. neutralem schwefligsaurem Natron (Natriumsulfit) in 5 bis 8 Th. Wasser, anstatt mittels Ammoniak. Das Natriumsulfit führt das Quecksilberchlorür in metallisches feinvertheiltes und deshalb grauschwarzes Quecksilbermetall über (nach der Gleichung: $Hg_2 Cl_2 + Na_2 SO_3 + H_2 O = 2 Hg + Na_2 SO_4 + 2 H Cl$), wobei jedoch die Schwärzung etwas weniger ausgiebig, als mittels Ammoniak wird; für Halbtonbilder ist diese Methode gut anwendbar. Sehr lange fortgesetzte Einwirkung starker Natriumsulfit-Lösungen schwächen das Negativ allmählich wieder ab; noch mehr schwächend wirkt Fixirnatronlösung.

Wirksam ist auch die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Cyansilber-Cyankalium z. B. 20 g Quecksilberchlorid, 20 g Bromkalium, 1000 ccm Wasser; hierin werden die Negative gebleicht. Die Schwärzung erfolgt mit 10 g Cyankalium, 10 g salpetersaurem Silber und 1000 ccm Wasser (nach der Gleichung: $Hg_2 Cl_2 + 2 Ag K Cy_2 = Ag_2 + 2 Hg Cy_2 + 2 K Cl$).

Autotypie-Negative werden häufig mit concentrirter Quecksilberchlorid-Lösung gut verstärkt, gut abgespült und mittels eines Gemisches von 3 bis 5 Theilen Fixirnatron gelöst in 250 Theilen Wasser mit $^1/_2$ Theil Chlorgold gelöst in 250 Theilen Wasser geschwärzt, worauf man wieder gut wäscht und trocknet (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. Seite 566). Die Fixirnatron-Chlorgoldlösung kann vor dem Gebrauche noch um die Hälfte mit Wasser verdünnt und auch mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt werden.

Man kann auch die Quecksilberchlorid-Verstärkung mit der Silberverstärkung combiniren, indem man das in Quecksilberchlorid-Lösung gebadete und gewaschene Negativ mit verdünntem Ammoniak schwärzt, wäscht, trocknet und dann mit Metol-Silbernitrat (s. S. 263) verstärkt; man erhält auf diese Weise sehr dichte und klare Matrizen. Die mit Quecksilberchlorid verstärkten (und nicht mit Ammoniak geschwärzten) Platten nehmen gleichfalls die Silberverstärkung (mit Pyrogallol, Metol etc.) an. Auch die mit Jodkalium behandelten quecksilberverstärkten Platten verstärken sich mit Silberverstärkern.

Wenn ein Collodionnegativ bedeutend mit Quecksilber (oder auch mit Bleisalzen etc.) verstärkt wurde, so kommt es vor, dass beim Trocknen die Schicht zerreisst und ganz oder theilweise abblättert. Man trockne deshalb die Platten langsam (und nicht in der Wärme) oder, was das Beste ist, man übergiesse solche Platten so lange sie noch feucht sind mit einer geklärten Lösung von Gummi arabicum[1]) (1:10 bis 1:15), trockne und lackire.

1) Schon von Sternberg (Anleitung zur Phot. 1863. S. 65) u. A. empfohlen.

C. Die Verstärkung mit Quecksilberjodid für Strichreproductionen.

Man übergiesst das Negativ mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, welche man am besten in der Weise darstellt, dass man zu einer Quecksilberchlorid-Lösung so lange Jodkaliumlösung hinzufügt, bis der anfangs entstandene rothe Niederschlag von Quecksilberjodid sich im Ueberschuss von Jodkalium wieder auflöst; es bildet sich ein lösliches Doppelsalz von Jodquecksilber-Jodkalium.

Das mit dieser Lösung übergossene (zuvor fixirte und gewaschene) Negativ wird unter Bildung von Jodsilber- und Quecksilberjodür schwarzbraun und dicht, wobei es aber harmonischer verstärkt, als wenn man die Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung nach einander wirken lässt, welche letztere Variante gleichfalls eine kräftige Verstärkung herbeiführt. Die Jodquecksilber-Verstärkung ist schon seit mehr als 20 Jahren beliebt [1]). Man wendet sie wohl nur für Reproductionen von Karten und Stichen etc. an; sie eignet sich aber hierzu vortrefflich und ist sehr gebräuchlich.

Zum Verstärken von Strichreproductionen empfiehlt sich folgender Weg: Das Negativ wird (wenn nöthig) einmal oder mehrere Male mit Silber (s. S. 262) verstärkt und fixirt. Das gleich nach der Entwickelung kräftig kommende Bild braucht keine Silberverstärkung, denn es würde durch diese nur in den Ausläufern verschleiert werden. Verstärkungsflüssigkeit: Man löst 1 Th. Quecksilberchlorid in 30 Th. Wasser (eventuell unter Erwärmen) filtrirt und fügt von einer Lösung von 3 Th. Jodkalium in wenig Wasser so lange hinzu, bis der anfangs entstandene rothe Niederschlag von Jodquecksilber sich wieder auflöst. Hierzu ist fast die ganze angegebene Menge des Jodkaliums erforderlich. Hierauf wird filtrirt. Diesen concentrirten Verstärker verdünnt man für geringe Verstärkung mit der zehnfachen Menge Wasser und übergiesst damit das Negativ. Für bedeutende Verstärkung verdünnt man bloss mit der dreifachen Menge Wasser oder weniger. Mit dieser Verstärkung allein werden die Negative häufig genug kräftig; sie trocknen mit gelblicher Farbe auf, weil das anfangs entstandene Quecksilberjodür an der Luft unter geringer Zersetzung seine Farbe ändert. Deshalb zieht man (um eine kräftige Verstärkung zu erzielen) in der Regel die Schwärzung mit Schwefelammonium vor, worin im Bilde schwarzes (oder braunschwarzes) Schwefelquecksilber und Schwefelsilber entstehen, welche beständig sind und gut decken. Das Schwärzen erfolgt mittels frischem

1) Wenn sie auch Blanchard wohl nicht zuerst angab, hob er doch 1861 die Vorzüge klar hervor (Phot. News. 1861. S. 150. Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 35).

(hellgelbem) Schwefelammonium, welches mit ca. 5 Th. Wasser verdünnt ist. Das Bild wird hiermit sehr rasch geschwärzt; die transparenten Stellen werden aber gleichzeitig schwach grünlich gefärbt, was durch kleine Reste von Eisensalzen herbeigeführt wird, welche mit dem Schwefelammonium in grünliches Schwefeleisen umgesetzt werden. Deshalb werden die Negative nach der Behandlung mit Schwefelammonium gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure (1 proc.) behandelt zur Zerstörung des Grünschleiers.

Für Collodionnegative ist auch der Edwards'sche Verstärker, welcher ursprünglich für Gelatine-Emulsionsplatten angegeben wurde, geeignet[1]). Man mischt 4 Th. Quecksilberchlorid gelöst in 200 Th. Wasser mit 6 Th. Jodkalium gelöst in 65 ccm Wasser, wodurch ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, welchen man durch Zusatz von 8 Th. Fixirnatron in 65 Th. Wasser löst. Es entsteht ein lösliches Doppelsalz von der Formel $HgJ_2 \cdot (Na_2S_2O_3)_2$ (vergl. Eder, Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien. 1882; Auszug in „Photogr. Corresp." 1882. S. 63). Diese Lösung verstärkt (ohne Benutzung einer anderen nachträglich aufzugiessenden) bräunlich und ziemlich kräftig; jedoch ist die Verstärkung nicht ganz beständig.

Die mit Jodquecksilber verstärkten Negative gehen beim Firnissen mit Negativlack stark zurück; um dem vorzubeugen, überzieht man sie vor dem Trocknen mit Gummi arabicum-Lösung (1 : 15) oder Gelatinelösung (6 : 100[2]).

D. Combinationen der Quecksilberverstärkung

mit anderen Verstärkungsmethoden haben immer nur die Erreichung sehr dichter Matrizen (für Landkarten etc.) zum Zwecke. Hierher gehört:

a) Behandeln mit Quecksilberchlorid-Lösung oder besser Quecksilberjodid (S. 269), Waschen und folgendes Verstärken mit Pyro und Silbernitrat[3]) oder Metol, wie dasselbe S. 263 angegeben ist. Besonders die letzte Manier gibt gute Strichreproductionen.

b) Behandeln mit Quecksilberchlorid und folgendem Uebergiessen mit ammoniakalischer Pyrogallol-Lösung[4]), oder Hydrochinon und Soda

---

1) Vergl. Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine. 1883. 2. Aufl. S. 169 und das betreffende Capitel dieses Werkes.

2) Vergl. S. 268.

3) Ommeganck (Horn's Phot. Journ. 1863. Bd. 19, S. 62. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 7, S. 67.) — S. auch Phot. Archiv. 1862. S. 170 und 1877. S. 154.

4) Zuerst angegeben von Sutton (Brit. Journ. of Phot. 1871. S. 417. Phot. Corresp. 1871. S. 80).

und Sulfit etc., wie selbe zum Entwickeln von Emulsionsplatten dient oder mit $^1/_8$ Th. Gallussäure, 2 Th. Aetzkali und 2000 Th. Wasser (Vausaut, Phot. Corresp. 1895. S. 357). Dadurch entsteht eine kräftige Verstärkung, bestehend aus reducirtem Silber und Quecksilber.

E. Verstärkung durch Ueberführung in Schwefelsilber.

Diese Methode gibt eine ganz beständige Verstärkung, allerdings nicht zart genug für Porträte etc., aber gut für Strichreproductionen, wenn auch nicht so ausgiebig als die Quecksilberverstärkung.

Man führt das Negativ durch Baden in 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 200 Th. Wasser in Jodsilber — oder durch Baden in 3 Th. Kaliumbichromat, 10 Th. Salzsäure und 500 Th. Wasser in Chlorsilber[1]) über, und übergiesst mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium, wodurch schwarzes Schwefelsilber entsteht. Das Arbeiten mit Schwefelammonium darf wegen der Entwickelung an Schwefelwasserstoff nicht in der Dunkelkammer vorgenommen werden, was dem Silberbade etc. schaden würde.

Diese Verstärkung ist weniger intensiv, als die Schwärzung der mit Jodquecksilber behandelten Platten (s. S. 269), bei welchen letzteren sich neben Schwefelsilber auch Schwefelquecksilber bildet.

F. Verstärkung mit Schlippe's Salz.

Man führt das Silberbild, wie vorher (S. 270) angegeben ist, in Jod- oder Chlorsilber über und taucht dann in eine Lösung von Schlippeschem Salz: 10 Th. Schlippe's Salz, 100 bis 200 Th. Wasser, 5 Th. Ammoniak, welcher letztere Zusatz die Lösung länger klar hält. Die Farbe ist roth bis rothbraun[2]) und ausgiebiger als die vorige (E).

Die Schwefelwasserstoff-Entwickelung des Schlippe'schen Salzes in der Dunkelkammer ist dem Silberbad etc. schädlich.

G. Verstärkung mit Uransalzen und Eisensalzen.

Der von Selle erfundene Uran-Verstärker[3]) besteht aus einer Mischung von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium) und Uransulfat oder -nitrat. Man löst 10 Th. salpetersaures Uranoxyd und 10 Th.

---

1) Nach Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 145). — Ausser diesem Gemisch, welches sehr rasch und sicher wirkt, kann auch Kupferchlorid, ein Gemisch von Kupfervitriol und Chlornatrium, oder Eisenchlorid dienen.

2) Von Carey Lea angegeben (Brit. Journ. Phot. Phot. Archiv. 1865. S. 113 und 145). — Schlippe's Salz ist ein Doppelsalz von Schwefelantimon und Schwefelkalium.

3) Phot. Archiv. 1865. S. 326 und 393 aus Bull. Belge de Phot.

Ferridcyankalium in 500 bis 1000 Th. Wasser auf und badet das Negativ. Die Farbe wird rothbraun, indem sich Ferrocyanuran bildet[1]); sie ist beständig. Weil beim Lackiren die Schicht ziemlich stark transparenter wird, kann zuvor mit Gummi arabicum überzogen werden. Die Verstärkung eignet sich gut für Strichreproductionen; Halbtonbilder werden leicht hart.

Ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz (z. B. Eisenalaun oder Eisenchlorid) färbt durch eine ähnliche Reaction das Silberbild blau (Berlinerblau), welche Reaction der Verfasser 1876 (Phot. Corresp.) publicirte. Später kam Anders auf diese Methode zurück und benutzte sie als Verstärkungsmethode (Phot. Mitth. 1884; Phot. Corresp. 1884). Verdünntes Ammoniak (1:100) verwandelt das blaue Bild in ein violett-schwarzes.

H. Verstärkung mit Bleisalzen.

Diese von Eder und V. Tóth angegebene Verstärkungsmethode[2]) ist von allen die intensivste, deckt aber sehr feine Linien zu, weshalb sich diese Methode nur zu Reproductionen in reiner Strichmanier eignet. Die völlig klare etwas unterexponirte Platte wird in ein Bad von 4 Th. salpetersaurem Blei, 6 Th. rothem Blutlaugensalz und 100 Th. destillirtem Wasser gelegt, bis das Bild durch und durch gelbweiss erscheint. Der weisse Niederschlag ist Ferrocyanblei und Ferrocyansilber[3]). Man wäscht in fliessendem Wasser sehr gut bis das Bild weisslich geworden ist und übergiesst mit einer Lösung von 1 Th. gelbem chromsauren Kali in 10 Th. Wasser, worin das Negativ intensiv gelb wird (Bildung von Bleichromat). Die Matrizen müssen für diese Methode ganz klar sein und etwa vorhandener schlammiger Silberschleier zuvor von der nassen Platte (unmittelbar nach dem Fixiren und Waschen) mittels Baumwolle weggewischt werden. Es empfiehlt sich, die Platten zu gummiren, bevor man sie lackirt, weil der Lack mitunter durchschlägt

---

1) Die Zersetzungsgleichung ist folgende:

$$\underbrace{2\,K_6\,Fe_2\,Cy_{12}}_{\text{Ferridcyankalium}} + 4\,Ag = \underbrace{3\,K_4\,Fe\,Cy_4}_{\text{Ferrocyankalium}} + \underbrace{Ag_4\,Fe\,Cy_6}_{\text{Ferrocyansilber}}.$$

Das entstandene Ferrocyankalium schlägt am Bilde rothes Ferrocyanuran nieder.

2) Phot. Corresp. 1876. S. 10, 216 und 221.

3) Die Zersetzung geht nach der Gleichung:

$$\text{I. } 2\,K_6\,Fe_2\,Cy_{12} + 4\,Ag = 3\,K_4\,Fe\,Cy_6 + Ag_4\,Fe\,Cy_6,$$
$$\text{II. } 3\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 6\,Pb\,(NO_3)_2 = 3\,Pb_2\,Fe\,Cy_6 + 12\,KNO_3$$

vor sich (Eder, Phot. Corresp. 1876. S. 28, ferner Eder, Journal für practische Chemie).

und die Schicht transparenter macht. Man kann auch behandeln mittels verdünntem Schwefelammonium (1 : 3), wodurch das Bild schwarz wird, oder mit Schlippe'schem Salz (s. S. 271), wodurch es braun wird, oder nach Vogel mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumbichromat, 1 Th. Ammoniak und 10 Th. Wasser.

Das weisse Bleibild färbt sich mit Kaliumchromat gelb, Kaliumhypermanganat braun, Jodkalium gelb, Eisensalzen, besonders Eisenchlorid tief blau, Kupfersalzen rothbraun, Uransalzen braunvoth, Kobalt- und Nickelsalzen grünlich und Quecksilberjodid-Jodkalium orangegelb. — Silbernitrat wandelt das Bild allmählich in Ferrocyansilber um, welches man mit Chlornatrium in Chlorsilber überführen und mit alkalischem Pyrogallol reduciren kann [1]).

Das weisse Bleibild wird von Fixirnatron, weinsaurem Ammoniak gänzlich gelöst, von Cyankalium, Soda, Natron, Chlornatrium stark geschwächt.

Die auf diese Weise verstärkten Platten zeigen ein sehr deutliches Relief.

J. Verstärkung mit Kupfersalzen.

Man badet nach Abney [2]) die Negative in Kupferbromidlösung oder einem Gemisch von Kupfervitriol und Bromkalium, welches analog wirkt. Es bildet sich nach der Gleichung: $Ag_2 + 2\,CuBr_2 = 2\,AgBr + Cu_2Br_2$ Silberbromid und unlösliches Kupferbromür. Man behandelt nun mit ammoniakalischer Pyrogallol-Lösung, welche das Silber mit gelbbrauner und deshalb gut deckender Farbe reducirt oder man übergiesst früher mit Silbernitrat, wobei sich durch Doppelzersetzung mit dem Kupferbromür nebst metallischem Silber noch Silberbromid niederschlägt [3]). Diese letztere Methode gibt sehr dichte, klare Matrizen; leider ist die Verstärkung nicht sehr sicher, weil die mit Kupferbromür bedeckten Platten an der Luft bald oxydiren und dann die Verstärkung nicht mehr gelingt.

Weil die Bromkupfer-Silberverstärkung sehr klare und gut gedeckte Matrizen gibt, verwendet man sie häufig zur Verstärkung von Autotypienegativen (Rasternegativen). Das schleierlose Negativ wird in ein Bad von 12 Th. Kupfervitriol, 10 Th. Bromkalium und 100 bis 150 Th. Wasser (in der Wärme gelöst und filtrirt) gelegt, bis es ganz weiss wird, worauf man gut abspült und in eine Silberlösung (1 : 10 bis 1 : 20) legt,

---

1) Näheres s. Eder und Tóth (Phot. Corresp. 1876. S. 201 und 221).

2) Phot. News. 1877. S. 171. Man löst Kupferbromid in 30 bis 40 Th. Wasser.

3) Nach der Gleichung $Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,AgBr + 2\,Ag + 2\,Cu(NO_3)_2$.

worin es sich augenblicklich schwärzt. Der Process gelingt am besten, wenn man das fixirte und gewaschene Negativ feucht ins Kupferbad legt. Langsamer wirkt das Kupferbad, wenn man die Menge des Bromkaliums in obiger Vorschrift auf 2 bis 3 g herabsetzt. Die Farbe der Verstärkung ist grauschwarz.

Aehnlich ist der ältere Process, wobei mittels Kupferchlorid (oder ähnlich wirkenden Substanzen s. S. 270 E.) das Silber in Chlorsilber übergeführt und dann mittels ammoniakalischem Pyrogallol reducirt wird[1]).

K. Verstärkung mit Gold- und Platinsalzen.

Behandeln des Negativs mit Chlorgoldlösung (1:200 bis 1:5000) bewirkt eine graublaue Verstärkung[2]), indem sich Gold unter Bildung von Chlorsilber niederschlägt ($Au\,Cl_3 + 3\,Ag = 3\,Ag\,Cl + Au$).

Behandeln mit Goldchlorid und nachfolgendem Uebergiessen mit Schwefelammonium[3]) oder saurer Pyro-Silbernitrat-Verstärkung[4]) oder ammoniakalischem Pyro-Entwickler[5]) gibt eine dichtere Deckung.

Platinchlorid oder besser Kaliumplatinchlorür schlägt metallisches grauschwarzes Platin auf die Negative nieder unter Bewahrung aller Halbschatten; es wirkt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure rasch auf das Silberbild. Die Platinverstärkung ist ziemlich ausgiebig, jedoch weniger als Quecksilber-Verstärkung[6]). Man kann sie mit nachfolgender Silberverstärkung combiniren. So verstärkt man mitunter Gemälde-Reproductionen.

---

1) Beschrieben in Brit. Journal of Phot. (nach dem Citat Abney's, Phot. News. 1877. S. 171).

2) Empfohlen von Le Gray (Photographie. 1854. S. 142), welcher 1 Th. Chlorgold, 1000 Th. Wasser und 5 Th. Salzsäure nahm; Berry (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 10. Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 48). S. auch Ramsay (Phot. Archiv. 1867. S. 304).

3) Berry (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 10).

4) Le Gray (Photographie. 1854. S. 142); Leachmann (Bull. Soc. franç. 1855. S. 312).

5) Carey Lea (Phot. News. 16. Juni 1876. Yearbook of Phot. 1877. S. 162).

6) Empfohlen von Maxwell Lyte (Phot. Monatsbl. 1862. Bd. 1, S. 74; aus Phot. News); von Simpson (Phot. Archiv. 1870. S. 252); Beyersdorff (Phot. Corresp. 1872. S. 36); Ausführliches s. Eder und Tóth (Phot. Corresp. 1875. S. 237), welche zeigten, dass saure Lösungen am raschesten wirken z. B. 1 Th. Platinchlorid (oder besser Kaliumplatinchlorür), 1000 Th. Wasser und 20 Tropfen Salpetersäure. — Lyte u. A. tonten auch mit einer starken Platinlösung transparente Stereoskopbilder etc.

Aehnlich wie Platinchlorid wirkt das Palladiumchlorid, welches den Negativen eine blauschwarze Farbe gibt[1]); ferner Iridiumchlorid.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid gemischt mit Goldchlorid[2]) oder Platinchlorid[3]) wurde gleichfalls empfohlen.

L. Verstärkung durch Sonnenlicht.

Wird eine entwickelte Collodionplatte gut gewaschen und noch nass dem Lichte ausgesetzt, so kräftigt sich das Bild, so dass es nach dem Fixiren copirfähig erscheint. Klinger exponirt im Sonnenlichte unter einem schwach gelben Glase[4]).

Clarke[5]) fand bezüglich der Verstärkung nasser Collodionplatten im Sonnenlichte: 1. Eine entwickelte und gut gewaschene Platte dunkelt, wenn sie an das Licht gebracht wird, dennoch erscheinen die Schatten nach dem Fixiren vollkommen klar. 2. Eine entwickelte (mit saurer Eisenvitriol-Lösung?) und nicht gewaschene Platte dunkelt im Sonnenlichte noch stärker als eine gewaschene, dennoch erscheint sie nach dem Waschen und Fixiren vollkommen klar in den Schatten.

M. Verstärkung mit Graphit.

Die Verstärkung mit Graphitstaub beruht darauf, dass das Silberbild (namentlich bei Strichreproductionen) als rauhes, allerdings sehr schwaches Relief über die glatte Collodionschicht emporragt und im Stande ist, Graphit, welcher mittels eines Wattebauschens oder einer Sammetbürste aufgerieben wird, festzuhalten. Dabei kräftigt sich das Bild sehr. Da die Collodionschicht leicht verletzlich ist, kann man sie durch Uebergiessen mit schwacher Gummilösung (2 bis 3 Th. Gummi arabicum in 100 Th. Wasser) schützen und trocknen, ohne dass die Fähigkeit des Bildes, Graphitstaub anzunehmen, dadurch verloren ginge. Diese Methode eignet sich besonders zur Verstärkung von Strichreproductionen, welche bereits mit Jodquecksilber und Schwefelammonium behandelt wurden, aber wegen mangelhafter Beschaffenheit der Matrize noch zu wenig Deckung haben (für Photolithographie).

1) Zuerst empfohlen von Draper (1858 oder 1859; s Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 271), ist aber nicht wirksamer als Chlorgold 1:100 (Phot. Archiv. 1860. S. 17). Vergl. Phot. News. 1873. S. 17.

2) Winter (Phot. Archiv. 1866. S. 63).

3) Duchochois (Phot. Archiv. 1864. S. 414; aus Americain Journ. of Phot.).

4) Phot. Archiv. 1874. S. 129. Phot. Corresp. 1874. S. 132.

5) Phot. Mitth. 1871. Bd. 8, S. 104; aus Phot. News.

XII. Abschwächen der Negative und Beseitigung eines Schleiers.

Ein guter Abschwächer für Collodionplatten ist das von Farmer zuerst für Gelatineplatten angegebene Gemisch von Ferridcyankalium und Fixirnatron. Man stellt eine schwache Lösung von Fixirnatron her und fügt etwas gelöstes Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz, concentrirte Lösung) hinzu, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Damit übergiesst man das Negativ, welches rasch abgeschwächt wird. Je mehr Ferridcyankalium-Lösung man zusetzt, desto rascher erfolgt die Schwächung, aber dann werden die Halbtöne leicht angegriffen.

Sollen Negative (auch Halbtonbilder) zart abgeschwächt werden, so kann man eine Mischung von Quecksilberchlorid-Lösung mit soviel starker Cyankalium-Lösung, als zur Auflösung des anfangs entstehenden Niederschlages erforderlich ist, benutzen. — Oder man löst 4 Th. Quecksilberchlorid, 10 Th. Cyankalium und 100 Th. Wasser auf.

Bedeckt ein Schleier das Negativ, so kann man es durch Eintauchen (resp. Uebergiessen) in eine starke Cyankalium-Lösung oder besser durch Uebergiessen mit einer Auflösung von Jod in Cyankalium-Lösung klären. In wässeriger Cyankalium-Lösung wird Jod unter Entfärbung aufgelöst. Die farblose Lösung enthält Jodcyan, welches das Silberbild bei Gegenwart von Cyankalium rasch auflöst. Um die Wirkung gut überwachen zu können fügt man zu einer Cyankalium-Lösung (1:25), wie man sie zum Fixiren benutzt, einige Tropfen einer Lösung von 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 100 Th. Wasser. Oder man benutzt eine Lösung von 2 bis 5 Th. Jod und 10 bis 15 Th. Cyankalium gelöst in 1000 Th. Wasser[1]); schon nach einigen Secunden bis mehreren Minuten verschwindet der Schleier. Die Jodcyan-Abschwächung ist besonders für Strichreproductionen, wie Autotypien (Rasternegative) geeignet.

Während hier die Umwandlung in Haloïdsilber und dessen Auflösung in einem Fixationsbad auf einmal vor sich geht, kann man auch diese Procedur getrennt vornehmen, z. B. man behandelt das Negativ mit Eisenchlorid[2]), welches sehr gut wirkt, Jod-Jodkalium-[3]) oder Kupferchlorid-Lösung, worauf man nochmals fixirt.

Aehnlich wirkt Uebergiessen mit Quecksilberchlorid-Lösung, Waschen und darauffolgendes Uebergiessen mit Cyankalium-Lösung[4]).

Ueber Abschwächen lackirter Platten s. S. 303.

---

1) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 190.

2) Weingelbe Lösung, Obernetter (Phot. Archiv. 1864. S. 242), Hughes (Yearbook of Phot. 1868. Phot. Corresp. 1868. S. 206). Auch Lea (Archiv. 1869. S. 169).

3) 1 bis 2 Th. Jod, 3 bis 4 Th. Jodkalium und 100 bis 1000 Th. Wasser.

4) Thiele (Phot. Archiv. 1862. S. 108). — Das Quecksilberchlorid sowie das Cyankalium ist in 20 Th. Wasser gelöst (Liesegang's Collodion-Verfahren. 1884. S. 103).

Stellenweises Abschwächen oder Vermehren der Intensität eines Negatives.

Es geschieht mitunter, dass man beim Entwickeln einer Platte, in der Absicht mehr Details in den Schatten zu erhalten, einzelne stark beleuchtete Theile zu kräftig herausbringt und dass man, anstatt die Kräftigung im richtigen Augenblicke zu unterbrechen, diese Theile so dicht macht, dass das fixirte Negativ sie ganz weiss und ohne Details wiedergeben würde. Einzelne Stellen lassen sich mit einer Nadel aus dem Collodion herauskratzen. Nach Dr. E. Albert in München kann man die Schicht auch gut radiren, wenn man zuvor eine ganz dünne (matt auftrocknende) Schellackschicht aufgetragen hat. Auch auf chemischem Wege kann man aufhellen.

Mittels einer schwachen Lösung von Cyankalium oder Mischung von Fixirnatron und rothem Blutlaugensalz (s. Seite 277), die mit einem Pinsel oder für feine Linien mit einem zu einem hohlen Faden spitzig ausgezogenen Glasröhrchen aufgetragen wird, ist es auch ganz leicht, diese Stellen dünner und durchsichtiger zu machen. Unglücklicherweise ist es aber unmöglich, die Wirkung des Abschwächers auf die fehlerhaften Stellen zu beschränken, da es sich schnell über die benachbarten, gar nicht vom Pinsel berührten Stellen ausbreitet und in wenigen Augenblicken das Negativ gänzlich verdirbt.

Um die seitliche Ausbreitung der Lösung zu hindern, nimmt man nach Simpson eine mässig dicke Lösung von Gummi arabicum, welcher man eine starke Cyankaliumlösung zufügt; hiermit kann man die schärfsten Striche ohne Gefahr des Auseinanderlaufens eintragen. — Die Striche mit Gummi und Cyankalium müssen sorgfältig eingetragen und einige Secunden in Ruhe gelassen werden, indem man das Fortschreiten der Wirkung genau beobachtet. Hat man ein genügendes Resultat erlangt oder ist es nahe daran, so leitet man schnell einen kräftigen Wasserstrahl auf die Platte, um so schnell wie möglich alle Spuren von Cyankalium zu entfernen. Man kann durch dieses Mittel nicht nur Linien verstärken, sondern auch Flecke entfernen und durch passende Anwendung desselben noch viele Veränderungen in ein Negativ eintragen [1]), z. B. die Pupille des Auges durchsichtiger machen etc.

Blanquart schwächt partiell ab, indem er das mit einem Papierausschnitt bedeckte Negativ über einer Tasse Joddämpfen aussetzt und dann mit Fixirnatron übergiesst [2]).

Nach Carey Lea [3]) überwindet man diese Schwierigkeit auf eine ganz einfache Weise. Der Kunstgriff besteht nämlich darin, dass man

1) Simpson, Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 20.
2) Phot. Archiv. 1863. S. 191.
3) Philadelphia Phot. Auch Licht, 1870. Bd. 2, S. 229.

die Schicht gummirt, ehe man das reducirende Agens anwendet. Man verfährt folgendermassen:

Das Negativ wird, wenn es schon trocken war, mit Wasser angefeuchtet und dann mehrere Male mit folgender Gummilösung übergossen. 1 Theil Gummi arabicum wird in 8 Theilen Wasser gelöst und mit etwas Carbolsäure versetzt, um sie haltbar zu machen. Nach dem Trocknen wird eine verdünnte, nur blass strohgelbe Eisenchloridlösung mittels eines feinen Marderpinsels aufgetragen und die zu bleichende Stelle des Negativs damit überfahren, bis eine genügende Reduction stattgefunden hat. Das Negativ wird dann sorgfältig abgewaschen, bei welcher Gelegenheit auch das Gummi entfernt wird. Findet man nachträglich, dass keine genügende Reduction der Intensität stattgefunden hat, so muss man das Negativ erst wieder gummiren und das Eisenchlorid genau wie das erste Mal anwenden.

Die Details, welche unter dem übermässigen Niederschlage von Silber verschwunden waren, erscheinen durch das bleichende Agens wieder und wenn die Operation kunstgerecht ausgeführt wird, kann aus einem vorher werthlosen Negativ ein ausserordentlich gutes hergestellt werden.

Eine andere practisch bewährte Methode besteht darin, dass man das Negativ mit Asphaltlack stellenweise deckt und die frei gebliebenen Stellen nach Bedarf verstärkt oder abschwächt. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Asphalt mit Terpentinöl wieder entfernt.

Siehe auch unter „Abdecken mit farbigen Lacken".

XIII. Das Trocknen.

Das gewaschene fertige Bild wird zum Trocknen schräg an die Wand (mit der Collodionseite nach unten) auf Fliesspapier oder im Plattenständer frei aufgestellt. Trocknen in der Wärme ist gefährlich: häufig löst sich die Collodionhaut in Fetzen ab.

XIV. Das Firnissen und Aufbewahren der Negative.

A. Allgemeine Bemerkungen über das Firnissen.

Das Collodionhäutchen, welches das Bild trägt, ist so leicht verletzlich, dass es mit einer schützenden Schicht überzogen werden muss. Als solcher Ueberzug kann wohl eine Lösung von Gummi arabicum (1:8), Dextrin[1]), Gelatine[2]) oder Eiweiss (concentrirtes geschlagenes Hühnereiweiss oder mit Wasser etwas verdünnt) dienen. Doch führen

1) Von der Berliner Commission zur Prüfung von Negativlacken empfohlen (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 133), jedoch nur wenn eine Lackschicht darauf folgt.

2) Dünne Gelatinelösung als Ueberzug von Collodionnegativen und darauffolgendes Lackiren mit Warmlack wird z. B. im Kunstverlage von Hanfstängl in München stets angewendet, wenn Matrizen lange aufzubewahren sind.

diese Ueberzüge sehr leicht Uebelstände herbei, weil sich bei der Belichtung im vollen Sonnenscheine eine gewisse Menge Feuchtigkeit auf der Glasplatte condensirt, wodurch das Positivpapier festklebt und nicht nur selbst beschmutzt wird, sondern auch die Glasplatte durch eindringendes Silbernitrat fleckig macht und durchlöchert. Man gummirt deshalb die Platten in Reproductionsanstalten nur in jenen Fällen, wo es sich (z. B. bei Photolithographie) lediglich um die Herstellung von einem oder sehr wenigen Abdrücken auf Chromatpapier, Copirung einer Vergrösserung oder dergl. handelt, wonach das Negativ nicht mehr benöthigt, sondern abzuwaschen ist.

Dauerhafter sind Ueberzüge mit Harz-Firnissen.

Früher wurden oft die Negative zuerst gummirt, dann retouchirt und schliesslich erst gefirnisst[1]; jedoch geschehen hierbei oft Verletzungen der Gummischicht durch den Bleistift und entstehen Flecken infolge des ungleichmässigen Durchdringens derselben. Gegenwärtig wendet man das Gummiren der Collodionschicht weniger zu Zwecken der Retouche, wohl aber häufig in solchen Fällen an, wo die Gummischicht die Verstärkung fördert (s. Graphitverstärkung S. 276), das Abblättern mürber Collodionhäute verhindern, oder wenn man gewisse Verstärkungen, durch welche alkoholische Lacke durchschlagen (Uran-, Blei-, Quecksilberverstärkungen verschiedener Art), schützen will; dazu dient beiläufig 12procentige Gummi arabicum-Lösung (gut filtrirt).

Man retouchirt direct auf die Firnissschicht und die hierzu tauglichen Firnisse heissen „Retouchir-Firnisse" im Gegensatz zu „Negativ-Lacken" im weiteren Sinne des Wortes, welcher letztere das Negativ bloss gegen äussere Einflüsse zu schützen hat. Jedoch ist diese Unterscheidung in der Praxis nicht consequent durchgeführt.

Man hat verschiedene Körper[2], sowohl Harze als Lösungsmittel für diesen Zweck vorgeschlagen, wie Bernstein, geschmolzenen Copal (löslich in Alkohol und Benzin), Sandarak, Mastix, Schellack (gelb und gebleicht), Benzoëharz, Terpentinöl, Benzin, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton etc.

---

1) S. Grasshoff, Retouche von Rhotographien. 1869. S. 9. — Phot. Mitth. April 1869.

2) Vergl. über Harze: Wiesener, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches 1873. — Muspratt, Handbuch der technischen Chemie. 1876. Bd. 3. — Flückiger, Lehrbuch der Pharmacognosie des Pflanzenreiches. — Hanke, Allgemeine Waarenkunde. 1865. — Andres, Die Fabrikation der Lacke. 1879. — Andres, Die Fabrikation der Copal-, Terpentinöl- und Spirituslacke. 1883. Creutzberg's Lackirkunst (Schauplatz der Künste und Gewerbe). 10. Aufl. bearbeitet von Tormin 1884. — Enno, Geheimnisse der Lackfabrikation. 1879. — Stegmüller, Lackfabrikant. 1868. — Winckler, Lack- und Firnissfabrikation. 1877.

Die Harze werden meistens in geräumigen Flaschen unter oftem Schütteln in Alkohol gelöst, wobei man Sorge trägt, dass das Harz am Boden nicht zusammenklebt[1]) und die Auflösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt oder selbe durch Erwärmen am Wasserbade beschleunigt[2]).

Die gelösten Firnisse werden entweder durch Absetzen geklärt (ähnlich wie Collodion; s. S. 207 und 209, Fig. 90 u. ff.) oder filtrirt.

Das Filtriren der Firnisse geschieht am besten durch Filtrirpapier (in Form eines Faltenfilters), wobei man den Trichter bedeckt, um zu grossen Verlust an Alkohol durch seine Verdunstung zu vermeiden. Practisch ist die Vorrichtung Fig. 117. In die Flasche *F* passt der Hals des Trichters *T*, in welchem sich ein Papierfilter befindet. Bei *r* führt ein Glasrohr die aus der Flasche entweichende Luft nach oben (bei r_1) durch ein auf den Trichter gelegtes Brett *D*.

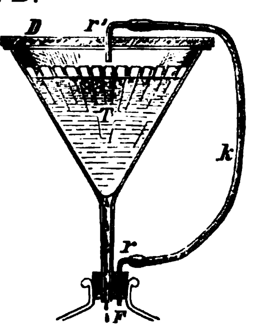


Fig. 117.
Filtriren von Negativ-Firniss.

Der Negativlack (Retouchirlack) wird — einige „Kaltlacke" oder „Mattlacke" ausgenommen — auf die erwärmten Platten aufgetragen.

Man erwärmt die Glasplatten über einer Weingeist- oder Gaslampe oder dergl., so dass der Handrücken die Wärme der Platte noch gut ertragen kann (genauer gesagt auf ungefähr 50 Grad C.) und giesst dann den Lack — ganz so, wie wir es beim Collodion (S. 230 dieses Heftes) beschrieben haben — auf[3]) und unter Drehung der Platten wieder ab.

Die gleichmässige Erwärmung der Platten wird wesentlich durch den in Fig. 118 abgebildeten Apparat erleichtert. Er besteht aus zwei flachen Blechbüchsen von 3 bis 4 cm Dicke und entsprechender Länge und Breite. Am Deckel ist oben eine verschliessbare Oeffnung angebracht, um warmes Wasser (50 bis 60 Grad C.) einzufüllen; unten befindet sich eine Leiste. Vor dem Gebrauche wird sie ungefähr wie ein Lesepult aufgestellt. Man legt einige Platten, welche gefirnisst

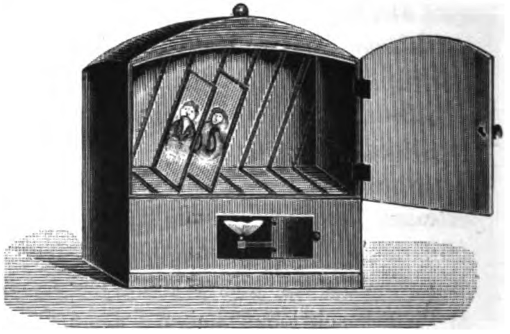
1 Zusatz von Glasstücken, reinem Quarzsand, Porcellanschrotten etc. hindern dies.

2) Manche Harze sind in heissem Alkohol leichter als in kaltem löslich und die Lösung trübt sich dann beim Erkalten. Schellack gibt an heissen Alkohol eine fettartige Substanz ab, welche sich beim Erkalten abscheidet. Solche Firnisse klären sich leichter, wenn man sie kalt digerirt oder nach dem Erwärmen erkalten lässt und dann erst filtrirt. Andere Harze, z. B. Sandarak, geben eine warme Lösung, die auch nach dem Erkalten blank bleibt.

3) Es ist empfehlenswerth den Firnissüberguss mehrere Secunden auf der horizontal gehaltenen Platte stehen zu lassen, damit die Lösung die Schicht durchdringen kann. Die Matrizen sind dann weniger dem Rissigwerden etc. ausgesetzt.

werden sollen, auf eine Seite der Büchse, während die übergossenen zum Trocknen auf die andere Seite kommen.

Zu demselben Zwecke kann auch ein kleiner Ofen (Fig. 119) benutzt [1]) werden, der mit Rinnen in einem Winkel von 30 Grad versehen ist, in welchem die Platten unversehrt ungefähr einen Zoll weit entfernt nebeneinander stehen können. Unter einem falschen Boden ist eine Gasflamme angebracht, welche den Ofen in gleichmässiger gelinder Wärme erhält. Wenn das Negativ ganz trocken und warm — nicht heiss — ist, begiesse man es mit dem Lacke so, wie die Platte mit Collodion überzogen wurde und lasse den Lack in das Häutchen eindringen ehe der Rest in die Flasche zurückgegossen wird. Dies darf nicht die Ausgussflasche sein, aber eine, die bequem mit einem Filtrum versehen, den übrig bleibenden Lack aufnehmen soll. Dieses Uebrige wird zusammen filtrirt, und ist die Flasche voll, so kann sie als Ausgiessflasche benutzt werden, während die andere sodann das Filtrum trägt. Auf diese Weise wird kein Staub und Schmutz in die Flasche zurückgebracht, aus welcher der Lack ausgegossen worden ist.



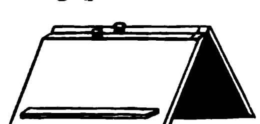




Fig. 118. Ständer zum Erwärmen der Platten.

Fig. 119. Ofen zum Erwärmen der Platten.

Die Platte wird nach dem Auf- und Abgiessen des Lackes leicht bewegt, damit sich im Häutchen nicht Furchen bilden. Nun bringt man die Platte wieder in den Ofen, und wenn sie trocken ist, muss sie eine glatte, harte und glänzende Oberfläche haben.

Bekommt die lackirte Oberfläche nach dem Trocknen ein mattes Aussehen, so ist dies ein Beweis, dass die Platte nicht genug erwärmt wurde, ehe der Lack aufgegossen worden, oder dass sie während des Verfahrens kalt wurde. In diesem Falle muss sie bis zu der nöthigen Wärme gebracht und noch einmal sorgfältiger lackirt werden. Ist das Negativ aus Versehen früher lackirt worden, als es völlig trocken war, so zeigt ein Fleck die Feuchtigkeit des Häutchens unter dem Lacke an. Durch wiederholtes Lackiren, nachdem zuvor die Platte erhitzt worden, kann diesem Schaden abgeholfen werden, aber es ist sicherer die vorige

1) Heighway, Porträt-Photographie. 1877. S. 53; auch Phot. News. 1875. S. 290.

Lackschicht mit Alkohol zu entfernen und die Platte vor dem Auftragen der zweiten Lackschicht zu trocknen.

Wird der Firniss auf die zu heisse Platte aufgetragen, so bilden sich Furchen und Unebenheiten.

Beim Zurücklaufenlassen des von der Platte abfliessenden Negativlackes in die Flasche entstehen jedesmal Verunreinigungen durch Staub. Diese muss man durch Filtriren beseitigen und es ist zweckmässig eine eigene Flasche für den Ablauf zu verwenden, welcher häufig durch Verdunstung des Alkohols zu dickflüssig ist und mit Alkohol verdünnt werden muss.

Um das Aufgiessen, Abfliessenlassen und Filtriren des Firnisses zu erleichtern, sind eigene Firnisskannen im Gebrauch, wovon wir hier zwei amerikanische beschreiben. Fig. 120 *A* ist ein Gefäss nach Art einer Theekanne, *C* ein kleiner zinnerner Trichter, der genau in die Oeffnung der Kanne passt, *B* ein Blechstreifen, der den Trichter zur Hälfte bedeckt. In dem Trichter *C* steckt Baumwolle. Den von der Platte abfliessenden Firniss lässt man in den Trichter laufen [1]).



Fig. 120. Firnisskanne.



Fig. 121. Firnisskanne.

Einen andern Lackbehälter zeigt Fig. 121. Er ist aus Blech gefertigt. *A* ist ein Blechtrichter, der in ein cylindrisches Gefäss *B* mit offenem Boden eingelassen ist; der offene Boden wird durch ein übergebundenes Flanellstück abgeschlossen. *D* ist die Kanne mit dem Ausgusse *E*, durch einen Kork *F* verschlossen; *G* der Handgriff [2]).

Der Verbrauch an Lack per $^1/_{10}$ Quadratmeter = 1 Quadratfuss beträgt ungefähr $7^1/_2$ ccm [3]).

B. Die Rohmaterialien.

Ueber die zu verwendenden Rohmaterialien ist zu bemerken:

Der zur Lösung dienende Weingeist soll nicht unter 90 Procent sein [4]), weil die Firnisse sonst leicht trübe werden. Grössere Stärke

1) Phot. Archiv. 1872. S. 79; aus Philadelphia Photographer.

2) Phot. Archiv. 1883. S. 6; aus St. Louis Photographer.

3) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 289.

4) Die Berliner Commission zur Prüfung der Negativlacke stellte den zulässigen Wassergehalt auf 8 bis 18 Proc. fest; sie empfahl 86 Proc. Alkohol für Collodionfirnisse (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 133). Für Gelatinenegative kann der Lack wasserfrei sein.

würde für den Lack nur vortheilhaft sein, aber sobald derselbe auf Collodion aufgetragen wird, kommt dann die Gefahr, dass sich letzteres auflöst (s. S. 175); geschieht dies, so setzt man 1 Procent Wasser zu.

Der Schellack (Gummilack) — welcher im 16. Jahrhundert bekannt geworden und wohl das erste Material für Lack war — kommt theils roh, theils verändert in den Handel. Der Stocklack ist eine Sorte, welche Holz etc., ferner todte Gummilack-Schildläuse, welche durch ihren Stich den Ausfluss des Harzes aus den Bäumen bewirken, sowie ausserdem noch viel rothen Farbstoff enthält; letzterer macht diese Sorte unbrauchbar zur Fabrikation von Negativlack. Eine gute Sorte ist Körnerlack, welcher von den Zweigen befreit, mit Wasser gewaschen und zum grössten Theile von Farbstoff befreit wird. Die reinste Sorte ist der Schellack in Blättern (Tafellack), wovon dunkelbraune bis ganz helle Sorten in den Handel kommen; die hellste und für unseren Zweck beste Sorte ist der „blonde Schellack" oder „helle Orange-Schellack", wenn auch eine dunklere Färbung nicht schadet. Der „gebleichte Schellack" ist mittels Chlor gebleicht; er gibt Lackschichten, welche spröder sind, Feuchtigkeit absorbiren, leicht rissig werden und nicht so hart wie von ungebleichtem Schellack sind[1]); er ist oft partiell in Alkohol unlöslich und enthält mitunter Spuren Chor, welche nach Hornig den Lack sauer machen[2]).

Schellackfirnisse sind hart, zähe und werden an der Sonne nicht klebrig.

Sandarak bildet in den besseren Sorten schwach weingelbe bis gelbe Thränen, welche erst über 100 Grad C. erweichen und leicht in Weingeist löslich sind. Er gibt klare, harte Firnisse, welche nicht so zähe und widerstandsfähig wie Schellack sind. Mit Zusatz von Ricinusöl, Terpentin etc. erhält man treffliche Retouchirfirnisse. Nicht zu verwechseln mit dem echten aus Nordafrika stammenden Sandarak ist der deutsche Sandarak, der aus alten Wachholderstämmen ausfliesst. Sandarak ist ein Bestandtheil der meisten Retouchirfirnisse der Gegenwart; da er aber leicht staubig und pulverig wird[3]), so muss man Ricinusöl, Benzoëharz, venetianischen Terpentin etc. zusetzen, um ihn weicher zu machen oder Schellack, um ihn zäher zu machen[4]).

Mastix bildet helle gelbliche Körner, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol nur theilweise, in der Siedehitze ganz löslich sind. Er ist spröde und wird bei 93 bis 99 Grad C. weich. Er wird besonders zu Gemäldefirnissen verwendet. Die „Commission zur Prüfung

1) Brit. Journ. of Phot 1882. S. 682.
2) Phot. Corresp. 1870. S. 204.
3) Berliner Lack-Commission (Phot. Mitth. Bd. 7, S. 135. Phot. Corresp. 1870. S. 204).
4) Vergl. Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 682.

von Negativlacken" in Berlin[1]) erklärte den Mastix für sehr geeignet (besser als Sandarak), fügte jedoch bei, „man wird kaum einen Lack mit überwiegendem Mastixgehalt in den Handel bringen, da derselbe den Preisverhältnissen nicht entspricht".

Mastix kann mit Schellack vermischt werden, wonach sich besser retouchiren lässt[2]).

Benzoëharz kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Für Negativlack sind nur die besten Sorten verwendbar, nämlich Siambenzoë in Massen (sogen. Mandelbenzoë, Benzoë amygdaloïdes), welche bei 85 bis 95 Grad C. schmilzt, und Siambenzoë in Thränen, welche aber schon bei 75 Grad C. schmilzt. Das Benzoëharz gibt für sich allein einen brauchbaren Negativfirniss[3]): dieser ist aber weich, wird bei directer Sonnenbestrahlung ein wenig klebrig[4]), und Matrizen, welche oft copirt werden sollen, nehmen einen gelben Ton an[5]). Als Zusatz zu Firnissen, welche Schellack etc. enthalten, wirkt er der Sprödigkeit entgegen[6]).

Elemiharz ist entweder terpentinartig, dickflüssig (Manila-Elemi) oder fest und schmutzig gelb (westindisches Elemi, welches die deutsche Pharmacopöe vorschreibt, oder brasilianisches, welches die österreichische Pharmacopöe vorschreibt); letzteres ist in frischem Zustande geschmeidig, schmilzt bei gelinder Wärme und löst sich in heissem Alkohol; sie sind ausgezeichnet durch ein grosses Krystallisationsvermögen und zeigen erhärtet oft schon unter der Loupe ein krystallinisches Gefüge. Man wendet Elemi an, um Firnisse geschmeidig zu machen[7]), jedoch glaubt der Verfasser, dass sich für diesen Zweck bessere Mittel finden. Man empfiehlt Elemi vor der Verwendung zu schmelzen[8]).

Dammarharz bildet gelblichweisse bis weingelbe Stücke, welche leicht zerbrechlich sind und schon in der warmen Hand klebrig werden. Im Alkohol ist er nur theilweise löslich, dagegen vollständig in Terpentinöl.

1) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 135. — Mastixfirniss für Collodion empfehlen auch Barreswil und Davanne (Anwendung d. Chemie auf die Phot. 1854. S. 181).

2) Stolze, Phot. Archiv. 1872. S. 135.

3) Z. B. 1 Th. Benzoëharz auf 10 Th. Alkohol gibt warm aufgetragen eine glänzende, kalt eine matte Schicht (Barreswil und Davanne, Photographic-Chemie. 1863. S. 171 und 199; auch Hornig's Phot. Jahrbuch. 1877. S. 174).

4) Wird das Harz früher bei gelinder Temperatur geschmolzen, so zeigt es diese Erscheinung weniger.

5) Dr. Szekely verwendet Benzoëharz neben Sandarak und Schellack (s. Eder's Jahrbuch für 1888. S. 404).

6) Z. B. 1 Th. Benzoë auf 20 bis 30 Th. Schellack (Mayer, Geheimnisse d. phot. Chemie. 1863. S. 27).

7) Z. B. 3 Th. Körnerlack und 1 Th. Elemi (Mailand, Kreutzer's Zeitschr. für Phot. 1863. Bd. 7, S. 74).

8) Hornig (Privat-Mittheilung).

Die Dammar-Terpentin-Firnisse[1]) sind sehr geschmeidig, finden aber für sich allein zum Firnissen von Glasmatrizen keine Anwendung, weil sie in der Sonne klebrig werden. Es ist wichtig zur Herstellung von Mattoleïn (s. S. 293), ferner beliebt als Zusatz zu spröderen Harzen bei der Lackerzeugung.

Terpentin fliesst als honigdicke, farblose bis gelbliche Flüssigkeit aus Nadelhölzern aus. Am besten ist der venetianische Terpentin, welcher dünnflüssiger als der gemeine Terpentin ist; er ist selten völlig klar. An der Luft verharzt er sehr langsam und erstarrt völlig. Er ist in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen löslich. Eine Abart ist der Canadabalsam (Canada-Terpentin[2]). Terpentin nimmt Bleistift an, erhält die Firnisse lange zähe und bewahrt sie vor Rissen[3]), jedoch voraussichtlich nicht für immer, weshalb den Schellack- oder Sandarakfirnissen neben Terpentin meistens noch Ricinusöl (Castoröl) zugesetzt wird, welches äusserst langsam trocknet, nie spröde wird und in Alkohol leicht löslich ist. Ricinusöl bewahrt den Lack vor Rissen[4]) und befördert auch das Annehmen der Bleistiftretouche (s. S. 287).

Venetianischer Terpentin wird häufig zu den Negativlacken gegeben, z. B. 1 Th. Terpentin auf 2 Th. Schellack oder 3 bis 10 Th. Sandarak.

Bernstein, der oft in schlechten Sorten in den Handel kommt, ist in Weingeist sehr wenig, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (namentlich wenn er zuvor geschmolzen war) leichter löslich. Er ist sehr hart.

Copalharz kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Es ist sehr hart und löst sich (so wie Bernstein) in Alkohol nicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig (leichter nach dem Schmelzen) in Chloroform ziemlich leicht.

Ausserdem wurde noch für Negativlack empfohlen: Jalapenharz[5]), Lavendelöl (1 bis 5 Proc.), welches letztere dem matten

1) Böttger empfiehlt, Dammarharz vor seiner Auflösung zu schmelzen, damit das Wasser entweicht; sonst wird der Firniss leicht trübe. (Böttger's Polytechn. Notizblatt. 1853. S. 369.)

2) Vergl. Phot. Archiv. 1867. S. 155.

3) Venetianischer Terpentin macht den Lack geschmeidig. Firnisse, welche solchen enthalten, zeigen sehr selten Lackrisse, so dass er als wichtig in Bezug auf die Dauerhaftigkeit erklärt werden muss. Ausserdem retouchirt sich auf solchen Lacken selbst mit harten Bleistiften sehr angenehm, ohne dass irgend eine weitere Vorbereitung der Schicht nöthig wäre. Die Schichten werden allerdings mit den Jahren mürber, so dass ein Nachretouchiren mit dem Bleistifte leicht ein Ausbröckeln der betreffenden Stellen bewirken kann. Ricinusöl vermag den Terpentin nicht zu ersetzen (Ungar, Phot. Corresp. 1874. S. 61. Phot. Mitth. Bd. 11, S. 65).

4) Empfohlen von Krüger (Phot. Corresp. 1879. S. 261) u. A.

5) Zusatz zu Sandarak-Benzoëfirniss (Cooper, Phot. Arch. 1866. S. 82; aus Yearbook of Phot.).

Auftrocknen der Firnisse entgegenwirkt und Bergamottöl[1]), Chloroform[2]) etc.

C. Vorschriften zur Darstellung von Negativlack.

Man hat an einen Negativlack folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er muss hart genug werden, um einige Reibung auszuhalten und kein Zeichen von Abreiben zu zeigen. 2. Er darf weder Feuchtigkeit durchlassen, noch von ihr angegriffen werden. 3. Er muss dick genug sein, um das Collodion wirklich zu schützen. 4. Er darf durch keine Wärme, welcher das Negativ beim Copiren ausgesetzt werden mag (z. B. directes Sonnenlicht), weich oder klebrig werden; man kann Beständigkeit bis 50 und 60 Grad C. verlangen. 5. Er soll durchsichtig und farblos genug sein, um beim Copiren keine Störung zu verursachen.

Am einfachsten zusammengesetzt ist reiner Schellackfirniss; beliebter sind jedoch Gemische.

Der an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien für Collodionplatten gebräuchliche Negativlack wird hergestellt durch Auflösen von:

grob gepulvertem gebleichten Schellack .	400 g,
Sandarak	100 g,
Mastix	10 g,
Dammarharz	10 g,
Ricinusöl	5 Tropfen,
höchst rectificirt. Alkohol (92—95 Proc.)	2 Liter
und Lavendelöl	20 g.

Der Lack wird nach erfolgter Lösung durch Papier filtrirt und durch ruhiges Stehen abgeklärt[3]).

Ueber verschiedene andere Negativlacke gibt folgende Uebersicht den nöthigen Aufschluss:

Reiner Schellackfirniss wird dargestellt durch Auflösen von 80 g Schellack in 1 Liter Alkohol von 95 Grad durch Digeriren in einem Ballon im warmen Wasserbade und darauffolgendes Filtriren[4]). Eine solche Schicht ist sehr hart und wider-

1) Towler (The Silver sunbeam. 1864. S. 149) fügt 20 Tropfen auf 1800 g Schellack-Sandarak-Firniss zu.

2) Nach Piquepé ist als Retouchirfirniss zu empfehlen: 100 Th. Alkohol, 15 Th. Sandarak, 12 Th. Lavendelöl, 3 Th. Chloroform.

3) Das Lavendelöl kann wegbleiben; der Lack wird durch das Hinweglassen dieses Oeles etwas härter und trocknet ein wenig rascher.

4) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 84. — Einen ähnlichen Firniss benützt man im geographischen Institute von Portugal, nur wird etwas Lavendelöl und Terpentin zugesetzt. 1 Liter Alkohol von 95 Proc., 90 g gelber Schellack, 25 g Lavendelöl, 20 g Terpentin (Rodriguez, La section photographique des travaux geographiques de Portugal. 1877. S. 28).

steht gut der Wärme, nimmt die Bleistiftretouche nicht leicht an[1]), wenn man sie nicht zuvor mit Mattoleïn etc. abreibt. Aus diesem Grunde, ferner weil sich grosse Platten mit Schellackfirniss schwer gleichmässig lackiren lassen, wendet man selten reinen Schellack an, sondern setzt Sandarak oder andere Substanzen zu, welche den Lack weniger hart und leichter für Bleistift zugänglich machen.

Deshalb ist Schellack mit Sandarak gemischt beliebter als ersterer allein und nachstehende Tabelle gibt eine Anzahl guter Vorschriften von dieser Gruppe:

	I.	II.	III.	IV.
Alkohol	1000 Th.	1000 Th.	1000 ccm	16 Th.
Schellack	75 „	147 „	90 g	2 „
Sandarak	75 „	18 „	5 „	2 „
Ricinusöl	—	1 „	—	—
Kampfer	—	—	5 g	—
Canadabalsam	—	—	—	1/8 „
Thymian- oder Lavendelöl	—	—	—	1 „

I. Von H. W. Vogel empfohlen[2]). — II. Kilburn's Lack, welcher schon eine Stunde nach dem Aufgiessen trocken ist[3]); ähnlich ist jener von Bigelow[4]). — III. Liébert's Firniss für Negative, welche eine grosse Anzahl Abdrücke aushalten sollen[5]); er ist verhältnissmässig sehr dünn. — IV. Von Abney empfohlen[6]).

In neuerer Zeit kommen meistens Firnisse in Anwendung, welche Sandarak als Hauptbestandtheil enthalten und diese haben sich besonders deshalb bewährt, weil sie das Negativ gut schützen und die Bleistiftretouche gut annehmen, also im Allgemeinen gut entsprechen. Es folgen hier einige derartige bewährte Vorschriften, jedoch sind nach der Ansicht des Verfassers solche Negativlacke, welche nebst Sandarak auch Schellack enthalten, vortheilhafter, weil sie widerstandsfähiger sind.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Alkohol.	1000 ccm	1000 Th.	1000 Th.	1000 Th.	1000 Th.
Sandarak	100 g	167 „	166 „	160 „	166 „
Benzoëharz	50 „	—	—	—	—
Ricinusöl	1 ccm	33 „	28—40 „	—	—
Kampfer	—	17 „	—	24 „	33 „
Venetianischer Terpentin . .	—	17 „	—	90 „	66 „
Lavendelöl	—	—	—	—	50 „

I. Monckhoven's Vorschrift[7]), man lässt mehrere Tage an einem warmen Orte stehen und filtrirt; M. hebt hervor, dass sich auf diesem Firniss leicht retouchiren lässt. — II. F. Luckhardt's bewährter Retouchirfirniss[8]); einen ähnlichen Firniss empfiehlt Ochs (Phot. Corresp. 1872. S. 54). — III. Belitski's Vorschrift[9]); das

1) Grasshoff, Retouche von Phot. 1869. S. 9.
2) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 288.
3) Phot. Archiv. 1872. S. 24; auch Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 289.
4) Bigelow's Artistic Photograph. 1876. S. 20.
5) Liébert's Photographie en Amerique. 1878. S. 207.
6) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 52.
7) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 84.
8) Phot. Arch 1882. S. 48. Yearbook of Phot. for 1884. S. 202.
9) Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 289.

Verhältniss des Sandaraks zum Alkohol (0,830 spec. Gew.) ist 1 : 6, welches immer beizubehalten ist, dagegen ist die Menge des Ricinusöls zum Sandarak variabel von $^1/_4$ bis $^1/_6$; darunter oder darüber wird der Lack zu hart oder zu weich, Belitski zieht in obiger Vorschrift 37 Th. vor. Aehnlich ist der Firniss, welchen Taylor als in Amerika sehr beliebt empfiehlt; er nimmt 28 Th. Ricinusöl[1]). — IV. Robinson's Negativlack[2]). — V. Janssen's Firniss, wozu J. bemerkt, dass die käuflichen Firnisse oft zu dünn sind[3]); früher wurde er schon von Grasshoff[4]) empfohlen.

D. Photographische Kaltlacke.

Alle vorhin erwähnten Firnisse werden warm aufgetragen; in der Kälte geben sie matte, meistens ungleichmässig trübe Schichten.

Man muss als „Kaltlack" andere Lösungsmittel der Harze anwenden.

Als Firnisse, welche kalt anzuwenden sind, wären zu erwähnen: Bernstein in Chloroform[5]) im Verhältniss 6:100, oder geschmolzener Bernstein in Benzol[6]), oder Copalharz in Benzol (Eder's Jahrb. f. 1893. S. 438).

Die genauesten Untersuchungen über Kaltlacke rühren von E. Valenta her (Phot. Corresp. 1893; auch Eder's Jahrb. für Photographie für 1894. S. 105); derselbe untersuchte insbesondere die in den Handel kommenden, besonders für Gelatinetrockenplatten bestimmten, Kaltlacke. Für Collodionplatten sind nur solche Firnisse, verwendbar, welche keinen Aether und kein Aceton oder Amylacetat enthalten, weil diese Flüssigkeiten das Collodionhäutchen auflösen würden.

Wässerige Schellackfirnisse, d. i. eine Lösung von Schellack in Boraxlösung oder kohlensaurem Ammoniak sind kalt anwendbar, vermögen aber nicht die alkoholischen Firnisse zu ersetzen[7]).

---

1) Taylor's Phot. Amateur. 1881. S. 23.

2) Phot. Archiv. 1876. S. 48.

3) Janssen's Porträt-Retouche. 1878. S. 22.

4) Grasshoff's Retouche von Photographien. 1869.

5) Von Diamond zuerst 1851 gebraucht, aber aufgegeben, weil es sehr schwer ist, sich ein reines Product zu verschaffen. Dieser Firniss wurde später von Thomas, Melhuish, Kilburn u. A. empfohlen (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 3, S. 115; aus Journ. Phot. Soc. London). — Der Bernstein soll in geschlossenen Kesseln zum Beginne des Schmelzens erhitzt werden.

6) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 52.

7) In eine gesättigte wässerige Auflösung von kohlensaurem Ammon gibt man gewöhnlichen Schellack in Blättern. — Nach 24 Stunden giesst man die klare Flüssigkeit ab und etwa gleich viel Wasser zu. Die Mischung bringt man langsam zum Kochen, wobei man fortwährend mit einem Glasstabe umrührt. So erhält man eine braune Schellacklösung; auf 100 Th. Wasser müssen ungefähr 8 Th. Schellack kommen. Sie darf nicht nach Ammoniak riechen. — Das Negativ wird nach dem Waschen mit destillirtem Wasser übergossen, abtropfen gelassen und zweimal nach einander mit der Schellacklösung übergossen. — Der Ueberzug ist nach dem Trocknen glänzend sest und in Wasser unlöslich. Man retouchirt darauf mit dem Pinsel oder dem Bleiftift 3 bis 4mal so rasch als auf Gummi. Sind viel Abzüge erforderlich, so firnisst

a) Alkoholische Kaltlacke.

Diese Art der Kaltlacke sind zumeist Lösungen von Sandarakharz in Alkohol; da aber eine Lösung von Sandarak in Alkohol für sich aufgegossen die Bildung einer matten Schicht zur Folge hat, enthalten diese Lacke noch gewisse Zusätze, welche dies verhindern. Solche Zusätze sind z. B. Lavendelöl, Citronenöl etc., und Valenta gibt (a. a. O.) in Folgendem ein Recept zur Herstellung eines solchen Lackes:

Sandarakharz	18 g,
Alkohol	100 ccm,
Lavendelöl	1 ccm.

Dieser Lack trocknet ziemlich langsam, gibt aber eine feste, wenig klebende Schicht, welche die Bleistiftretouche gut annimmt; er ist also in dieser Beziehung manchen Handelsproducten vorzuziehen, welche bei sonst gleichen Eigenschaften selbst nach stundenlangem Trocknen, wenn man mit dem Ballen der Hand die Schicht presst, noch Eindrücke annehmen. (Trotzdem ziehen wir für Collodion-Matrizen den Warmlack von Seite 287 vor).

b) Ammoniakhaltende alkoholische Kaltlacke.

Ein derartiger Lack ist beispielsweise der „Krystalllack" von Dierkes in Cleve. Man erkennt solche Lacke, auch wenn kein starker Ueberschuss an Ammoniak vorhanden sein sollte und die Lacke parfümirt sind, leicht, da sie beim schwachen Erwärmen stets Ammoniak abgeben, welches durch seinen Geruch und die alkalische Reaction der Gase kenntlich ist. Diese Lacke sind dem im Kreidelichtdruck gebräuchlichen Ammon-Schellackfirnissen nachgebildet und enthalten meist nur Schellack als Lacksubstanz. Dieses Harz gibt, in reinem Alkohol gelöst, wenn man die Platte vorher nicht erwärmt, keine klaren Schichten, während ein Zusatz von Ammoniak die Bildung klarer Schichten auch auf kalten Platten zur Folge hat. Das Ammoniak wird meist nach erfolgter Lösung des Schellacks in Alkohol zugegeben.

Die Weingeistlacke trocknen alle in der Kälte ziemlich langsam, geben aber dann Schichten, welche fest haften und gut Retouche annehmen.

Zur Herstellung solcher Lacke eignet sich nach E. Valenta (a. a. O.) am besten eine Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol; in derselben quillt der Schellack in der Kälte nur auf, löst sich aber leicht beim darauffolgenden schwachen Erwärmen zu einer gelben klaren Flüssigkeit.

---

man das retouchirte Negativ wie gewöhnlich. (Monckhoven, Phot. Archiv. 1875. S. 79. — Auch Prümm, Phot. Mitth. Bd. 11, S. 63). — Ueber Schellack-Borax-Firnisse s. S. 291.

Valenta gibt in Folgendem ein Recept zur Herstellung eines solchen Productes, welches wohl verwendbar, aber nicht so gut, wie der alkoholische Warmlack ist:

Ammoniak-Alkohol (absolut) . . . 100 ccm,
Schellack . . . . 8 g.

Wünscht man den Lack dicker, so kann mit der Schellackmenge bis auf 14 Procent hinaufgegangen werden. Das Handelsproduct wird, wie erwähnt, durch Lösen des Schellacks in absolutem Alkohol und nachträgliches Versetzen mit Ammoniak in wässeriger Lösung hergestellt; es gibt stets weichere Schichten als dies bei dem nach obigem Recepte erhaltenen Lacke der Fall ist.

c) Benzol-Kaltlacke.

Der Hauptbestandtheil dieser Sorte von Kaltlacken (z. B. Beroline) ist Sandarak oder Dammar. Lacke, mit Hilfe des letzteren Harzes bereitet, sind stets weicher als mit ersterem; da diese Harze sich in Benzol nur schwer lösen, so muss ein Kunstgriff angewendet werden, der darin besteht, die Harze erst mit wenig Alkohol zu behandeln und dann das nöthige Quantum Benzol zuzufügen. Man erhält, wenn man in der Weise vorgeht, klare Lacke, welche eine zwar feste, aber bei Verwendung von Dammarharz langsam erhärtende klar Schicht liefern.

Ein gutes derartiges Recept ist folgendes:

Steinkohlenbenzol . . . . 90 ccm,
Alkohol . . . . 10 ccm,
Dammarharz . . . . 8 g.

Dieser Lack kann auch für Papiere verwendet werden und ist es zu diesem Zwecke nöthig, ihn entsprechend zu verdünnen.

Für Collodionnegative erweisst sich derartiger Kaltlack weniger widerstandsfähig, als der Schellack oder Sandarakfirniss, jedoch nimmt ersterer die Bleistiftretouche sehr leicht an.

d) Wässeriger Schellackfirniss.

Es wurde bereits oben (S. 289) erwähnt, dass wässerige alkalische Schellackfirnisse keinen Ersatz für die alkoholischen bieten, indem sie weder so glatt noch so fest wie die letzteren sind. Bei Collodionnegativen von grossem Formate, welche zu Reproductionszwecken nicht oftmals zu copiren sind, verwendet man derartige wässerige Lacke hier und da wohl nur deshalb, weil sie billiger als Weingeistlacke sind; allerdings ist es in solchen Fällen noch billiger das Collodionnegativ nur durch einen Ueberzug von Gummi arabicum zu schützen (s. S. 280).

Wässerige Schellackfirnisse erhält man z. B. durch Erhitzen von 1000 Th. Wasser, 20 Th. Borax und 80 Th. gebleichtem, grob ge-

pulvertem Schellack im Wasserbade[1]). Waterhouse[2]) empfiehlt Zusatz von Glycerin, welches die Lackschicht geschmeidiger macht und löst

Gebleichten Schellack	32	Theile,
Borax	8	"
Soda	2	"
Glycerin	1—2	"
Wasser	320	"

Borax und Soda werden in 160 Theilen heissen Wassers gelöst, der zerkleinerte Schellack zugesetzt und bis zur Auflösung erhitzt, dann wird filtrirt, Glycerin und Wasser zugesetzt bis 320 Theile entstehen. Man lässt einige Tage abklären und filtrirt vom Bodensatze ab.

Die Collodionplatten werden mit Wasser befeuchtet, mit diesem Lacke übergossen und getrocknet; nach dem erfolgten Trocknen verliert die Lackschicht fast vollig die Löslichkeit in Wasser. (Ueber ammoniakalisch-wässerigen Schellackfirniss s. S. 289).

E. Mittel, um die Lackschicht für Bleistiftretouche geeignet zu machen. Mattoleïn.

Glatte und harte Lacküberzüge nehmen die Bleistiftretouche nicht an, man muss einzelne Stellen mattiren; Bimssteinpulver gibt ziemlich gute Resultate, besser ist gepulverte Ossa sepiae[3]) oder Colophonium[4]), von welcher man etwas auf die Fingerspitze nimmt und die zu retouchirende Stelle abschleift. Man halte den Finger fast senkrecht und bewege unter hinlänglichem Druck kreisförmig. Der Staub wird schliesslich mit einem feinen Pinsel oder einem weichen Lappen fortgenommen.

Ein beliebteres Mittel als das Rauhschleifen, um die Lackschicht zur Bleistiftretouche leichter empfänglich zu machen, ist das Auftragen von Flüssigkeiten, welche denselben Effect hervorbringen. Man nennt sie „Retouchir-Essenzen“, „Mattoleïn“ oder „Grapholeïn“.

Hierzu kann dienen Abreiben der ganzen Schicht oder einzelner Stellen mit Terpentin[5]) oder besser mit Terpentin, dem man etwas Dammar, Copallack[6]), Canadabalsam[7]), oder Ricinusöl mit Petroleum[8]), Colophonium in rectificirtem Terpentinöl[9]) etc. hinzugesetzt hat.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 105 und für 1895. S. 497.

2) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1889. S. 398.

3) Grasshoff (Phot. Archiv. 1869. S. 117).

4) Ayres, Phot. Archiv. 1872. S. 251.

5) Phot. Archiv. 1869. S. 88.

6) Thiry (Phot. Archiv. 1869. S. 243. Phot. Corresp.).

7) Bell (Phot. Archiv. 1870. S. 321) nimmt auf 30 g Terpentin 20 Tropfen Canadabalsam.

8) Lindner (Phot. Archiv. 1872. S. 250).

9) Eppel (Phot. Notizen. 1875. Phot. News. 1875. S. 250).

An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien sind folgende Mattoleïn-Vorschriften in Gebrauch:

A. Man löst 1 Th. gepulvertes Dammarharz in 5 Th. ordinärem Terpentinöl auf.

B. Oder (nach einer Vorschrift von Jandaurek):

Gepulverter Dammar	10 g,
Rectificirtes Terpentinöl	75 g,
Benzin	75 g,
Lavendelöl	50 Tropfen.

Hommel führte 1872 eine Retouchir-Essenz unter dem Namen Mattoleïn ein. Dieselbe trocknet dünn aufgerieben in einigen Minuten, so dass eine retouchirfähige Schicht entsteht[1]). Fehlerhafte Retouche lässt sich mit Terpentinöl wieder wegnehmen. Diese Essenz bestand aus einer Auflösung von 1 Th. ostindischem Dammarharz in 5 Th. Terpentinöl[2]).

Haugk gab als verbesserte Retouchir-Essenz ein Gemisch von 2 Th. Dammarharz, $^1/_4$ Th. Guttapercha und 50 Th. Benzin (eventuell mehr) an[3]).

Piquepé[4]) empfiehlt als Mattoleïn eine verdünntere Lösung, nämlich 5 g Dammarharz in 100 ccm rectificirtem Terpentinöl oder besser 2 g Dammarharz, 4 g venetianischen Terpentin und 100 ccm Terpentinöl, während Janssen 1 Th. Terpentin, 1 Th. Colophonium, 2 Th. Terpentinöl und $^1/_2$ Th. Ricinusöl löst[5]).

Will man den Kopf eines Porträts retouchiren, so betupft man ihn je nach der Grösse mit 1 oder 2 Tropfen Mattoleïn und verreibt dieses mit der Fingerspitze gleichmässig über den Umfang desselben. Man lässt das Mattoleïn einige Augenblicke antrocknen, nimmt ein Leinen- oder Lederbäuschchen zur Hand und überfährt damit die so behandelte Stelle einige Male, wobei sich auf dem Lacke ein dünnes, mattes Häutchen bildet, auf welchem man die Retouche allsogleich vornehmen kann.

Die Bleistifte, welche man dazu verwendet, sollen von guter Qualität sein. Je weicher der Stift, je stärker die Deckung. Soll fehlerhafte Retouche wieder ganz entfernt werden, so bringt man ein paar Tropfen Mattoleïn auf ein Stückchen Leinwand und reibt die Retouche damit ab. Der Lack wird dadurch nicht verletzt.

Die Glasseite des Negativs lässt sich auf dieselbe Weise behandeln. Sie muss ganz trocken sein und man lässt das Mattoleïn ein wenig länger antrocknen. Auf Firniss- und Glasseite kann man auch mit dem Wischer und fein pulverisirtem Graphit arbeiten und bei correcter

1) Phot. Archiv. 1872. S. 240. Phot. Corresp. 1872. S. 185.

2) Phot. Corresp. 1872. S. 185. Phot. Archiv. 1872. S. 240.

3) Phot. Corresp. 1874. S. 157 und später in Haugk's Repetitorium d. pract. Phot. 1880. S. 130.

4) Piquepé, Traité pratique de la Retouche. 1881. S. 15.

5) Janssen, Porträt-Retouche. 1878. S. 21.

Behandlung ist eine Nachhilfe auf dem Abdrucke nicht mehr erforderlich.

Das Mattoleïn hat die Eigenschaft, wenn es nicht trocken ist, den Staub festzuhalten; dem ist abzuhelfen, wenn die Platte nach der Retouche mässig erwärmt wird.

Ein gewandter Retoucheur kann allerdings auf lackirten Negativen ohne Mattoleïn ganz gut arbeiten. Dem Anfänger, sowie dem weniger Geübten ist es fast unentbehrlich geworden.

F. Mattlack.

Nicht nur für die Negativretouche, sondern auch für transparente Glasstereoskopen etc. braucht man Mattlacke, das sind Lacke, welche mit matter Schicht (ähnlich wie mattgeschliffenes Glas) auftrocknen. Sie nehmen Bleistift gut an.

Solche Lacke stellt man her durch Vermischen von ätherischen Harzlösungen mit solchen Flüssigkeiten, in denen sich die Harze allein nicht lösen, z. B. Benzol; beim Verdunsten entweicht zuerst der Aether, worauf das Benzol vorherrschend wird und das Harz pulverig ausscheidet. Eine Auflösung von Sandarak in Aether, gemischt mit $^1/_4$ Benzol [1]), trocknet gerade wie mattes Glas; ebenso eine Auflösung von Dammarharz in Benzol mit Aether vermischt. Zusatz von Wasser macht auch die Schicht matt, zugleich aber auch halb undurchsichtig. Gewöhnlicher Negativlack, mit Benzol gemischt, gibt zuweilen sehr schöne matte Schichten, aber nicht immer [2]).

Genaue Untersuchungen über Mattlack wurden von A. Lainer an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien ausgeführt (Eder's Jahrbuch für Phot. für 1892. S. 220 und für 1894. S. 440; Phot. Corresp. 1891 und 1893). Derselbe gibt folgendes an:

Das einfachste Recept eines Mattlackes besteht in der Mischung einer ätherischen Sandaraklösung mit Benzol.

Als günstiges Lösungsverhältniss für den Sandarak ergab sich eine Auflösung von:

100 g Sandarak
1000 ccm Aether.

Verdünntere Lösungen gaben dünnere Mattlackschichten und ein feineres Korn, aber die Schichten büssen an Widerstandsfähigkeit ein; concentrirte Lösungen, wie z. B. solche im Verhältniss 1:6, geben zwar

1) 3 bis 5 Th. Sandarak gelöst in 48 Th. Aether werden mit 24 Th. oder mehr Benzol vermischt; zu viel Benzol macht den Firniss trübe und die Schicht ungleich (Phot. Archiv. 1873. S. 11; aus Phot. News).

2) Phot. Archiv. 1873. S. 11; aus Phot. News).



dichtere Mattlackschichten, aber dieselben erscheinen meist streifig, es ist somit das Verhältniss 1:9 oder 1:10 zu empfehlen, umsomehr, als stärkere Deckungen durch Färbung des Mattlackes leicht erreichbar sind.

Ein Zusatz von geringen Mengen absolutem Alkohol wirkt sowohl auf das Korn, sowie auf die Erreichung gleichmässiger matter Schichten sehr vortheilhaft, ein grosser Zusatz würde die Kornbildung aufheben.

Setzt man zu 100 ccm ätherischer Sandaraklösung (1:10) 30 bis 35 ccm Benzol, so erhält man einen vollständig unbrauchbaren Mattlack, welcher jedoch an Brauchbarkeit mit Vermehrung des Benzols zunimmt.

50 ccm Benzol auf 100 ccm ätherische Sandaraklösung (1:10) geben einen verwendbaren Mattlack.

Bessere Resultate jedoch ergibt folgendes Recept:

100 ccm Aether,
10 g Sandarak,
65 ccm Benzol,
2 ccm absoluter Alkohol.

Der Zusatz von Benzol ist erst nach der vollständigen Auflösung und einer eventuellen Filtration zu machen.

Vorausgesetzt ist hier die Verwendung reiner Chemikalien und ist speciell eine Verwechslung des Steinkohlenbenzols mit dem Petroleumbenzin zu vermeiden, da letzteres zur Herstellung der Mattlacke nicht geeignet ist.

Es ist nicht nöthig zur Herstellung von Mattlack das theuerste Benzol zu verwenden, da ein Gehalt an Toluol keinen schädlichen Einfluss ausübt.

Man kann sogar statt des Benzols nur Toluol zur Herstellung von Mattlack zu verwenden.

Sowie das Benzol, zeigt auch das Toluol die Eigenschaft, aus einer ätherischen Sandaraklösung das Harz auszuscheiden, und zwar besitzt das Toluol diese Eigenschaft in höherem Grade als ersteres.

Setzt man zu 100 ccm ätherischer Sandaraklösung (1:9) 30 ccm Toluol, so erhält man bereits einen matt auftrocknenden Lack.

Folgendes Recept gibt gute Resultate:

100 ccm Aether,
10 g Sandarak,
35—40 ccm Toluol.

Würde man mehr wie 40 ccm Toluol zusetzen, so erhält man flockige Harzausscheidungen; geht man mit dem Zusatze von Toluol unter 35 ccm herab, so werden die matten Schichten transparenter und gleichzeitig weniger egal.

Eine Verwendung des Alkohols ist in diesem Falle nicht zu empfehlen.

Setzt man dem Benzol-Sandarak-Mattlack „Mastix“ oder „Dammarharz“ zu, so wird sowohl das Korn, als auch die Festigkeit der Schicht beeinflusst, indem die Schichten weicher und bei erhöhtem Zusatz selbst klebrig werden.

Einen guten Sandarak-Dammar-Mattlack erhält man mit folgender Mischung:

50 ccm ätherische Sandaraklösung (1:10),
50 ccm ätherische Dammarlösung (1:10),
50 ccm Benzol,
2½—3 ccm Alkohol.

In diesem Recepte kann der Dammargehalt auch vermindert werden, eine Vermehrung führt zu wolkigen, griesigen Schichten; Zwischenstufen geben selbst ohne Alkohol noch zarte, gute, matte Schichten.

Ein feines Korn erzielt man auch mit folgendem mastixhaltigen Sandarak-Mattlack:

90 ccm Sandaraklösung (10 g in 100 ccm Aether),
10 ccm Mastixlösung (8 g in 100 ccm Aether),
60 ccm Benzol,
20 ccm Aether.

Der Aetherzusatz ist nicht unbedingt nöthig, führt jedoch zu zarteren matten Schichten.

Eine Vermehrung der Mastixlösung führt zu milchich erscheinenden Mattschichten, welche jedoch nicht gleichmässig werden und wolkig erscheinen.

Als gutes Mattlack-Recept empfiehlt Lainer besonders:

Aether . . . . 100 ccm,
Sandarakpulver . . . . 10 g,
Dammar . . . . 3 g,

Zur Lösung setzt man:

Benzol . . . . 50—60 ccm.

Auf den Mattschichten kann sofort mittels weicher Bleistifte No. 1 retouchirt werden. Bei Anwendung härterer Stifte ist ein längeres Austrocknen der Schichten nöthig.

Die Mattlackschichten lassen eine vorsichtige Behandlung mit kaltem Wasser zu, können daher mit Wasserfarben übergangen werden.

Ein Erwärmen schadet der Mattschicht nicht und wird das Annehmen der Retouche harter Stifte erleichtert.

Nachdem diese Mattlackschichten nur eine geringe deckende Wirkung besitzen und andererseits aber eine Verlangsamung des Copirens häufig sehr angezeigt erscheint, so bietet das Färben der Mattlacke ein vorzügliches Mittel, um kräftige Abdeckungen zu erzielen.

Man kann Mattlacke Fuchsin, Eosin, Aurantia und Asphalt (Lainer) oder Chinolingelb (Dr. E. Vogel) färben.

Gute Resultate erhält man mit Aurantia.

200 ccm Mattlack,
1—2 g Aurantia (fein pulverisirt)

lässt man mehrere Tage hindurch unter öfterem Schütteln stehen; man erhält einen dunkelgelb gefärbten Mattlack, welcher von dem geringen unlöslichen Rückstande abgegossen wird. Dieser Mattlack wird nach Bedarf als Zusatz zu ungefärbtem Mattlack verwendet und kann damit jede gewünschte Nüance der gelben Schicht erhalten werden.

Diese gelbe Mattlackschicht ist zwar nicht lichtecht, wird aber während der gewöhnlichen Copirzeit hinreichend unverändert bleiben.

Natürlich könnte die Färbung auch dadurch erzielt werden, dass man sich eine ätherische Aurantialösung herstellt und diese nach Bedarf zum Auflösen des Sandaraks verwendet.

Ein braungefärbter Mattlack wird durch Auflösen von

5 g fein pulverisirtem Asphalt in
100 ccm Mattlack

erhalten. Die vom Bodensatz abzugiessende dunkelbraune Lösung wird als Zusatz zu ungefärbtem Mattlack verwendet.

Als hellbräunlichen Negativlack ist auch eine Lösung von 5 g künstlichem Asphalt mit 100 ccm Toluol verwendbar; dasselbe kann zum Abdrucken zu dünner Negative verwendet werden und nimmt Bleistift- und Federretouche gut an. Diese Mattschichten haben kein schönes Aussehen, zeichnen sich aber durch Lichtechtheit aus.

Schliesslich sei noch auf die Art und Weise des Aufgiessens von Mattlack besonders hingewiesen.

Der Mattlack ist auf die Mitte der horizontal gehaltenen Platte aufzugiessen; durch entsprechendes Neigen der Platte lässt man ihn an die Ecken und schliesslich auf die Ablaufecke fliessen, sodann giesst man den Ueberschuss durch Heben der Platte ab und ganz zum Schlusse erst beginnt man die Platte in der Plattenebene zu bewegen.

Geschieht letzteres schon während des Ablaufens des Lackes, so resultiren wolkige Schichten. Es bedarf für den Anfänger längerer Uebung, bis es ihm gelingt, eine grosse Platte gleichmässig mit Mattlack zu übergiessen.

Nachdem die Benzolsorten des Handels nie eine vollständige Gleichartigkeit in der Zusammensetzung besitzen, so werden kleine Abweichungen des Benzolzusatzes in den gegebenen Recepten mitunter nothwendig erscheinen und es sei nochmals erwähnt, dass ein zu grobes Korn durch

allmählichen Zusatz von ätherischer Sandaraklösung 1:10 oder durch Alkohol und eine zu grosse Transparenz durch weiteren geringen Zusatz von Benzol oder Toluol behoben werden kann.

G. Verwendung des Mattlackes.

Mit Mattlack deckt man die Rückseite von Platten, welche im Ganzen zu schwach sind, um brillant zu copiren, oder man benutzt ihn, um grössere Flächen zu decken[1]), indem man alle Stellen auskratzt oder schabt, die stärker copiren. Ausserdem lässt sich dann noch Bleistiftretouche in ausgedehntem Masse vornehmen.

Keiner dieser Mattlacke darf unmittelbar auf die Collodionschicht aufgetragen werden, weil er selbe lösen würde, sondern nur auf die Rückseite. Die Collodionschicht muss früher gummirt oder gelatinirt werden, wenn sie mit Mattlack bedeckt werden soll.

Man trägt die Retouche mittels Bleistift oder Farbe auf den Mattlack auf. Will man auf dieser matten Schicht die Retouche vor dem Verwischen und Abscheuern schützen, so übergiesst man sie mit einer dünnen Lösung von Guttapercha in Benzin (Privat-Mittheilung von Dr. E. Albert). Dieser Firniss lässt die Schicht matt. Dagegen macht sie eine Lösung von Schellack in wässeriger Boraxlösung durchsichtig (Dr. E. Albert), ebenso die oben beschriebenen Kaltlacke.

H. Das partielle Abdecken der Platten.

Der künstlerische Effect eines Porträts wird unstreitig dadurch gehoben, dass man den Kopf, und nebensächlich auch die Hände, mehr hervor, und die Umgebung, Kleidung u. s. w. hingegen in den Hintergrund treten lässt.

Um dies zu erreichen, verfährt man bei dem Drucken des gewöhnlichen Negativs derartig, dass man, nachdem das Bild auscopirt ist, auf dem äusseren Copirrahmen über Kopf, Hände, Wäsche etc. vorher ausgeschnittene entsprechende Stückchen schwarzen Papiers legt, und alsdann die nicht bedeckten Theile der Platte bedeutend übercopiren lässt.

Nachträglich kann man die fertige Copie nochmals unter einer reinen Glasplatte, nachdem man wie früher das Gesicht u. s. w. bedeckt, anlaufen, und um den Kopf, nach dem Rande des Bildes, mittels Baumwolle einen dunkleren Uebergang sich bilden lassen.

Das Ausschneiden der Schablonen sowohl, wie das Copiren, ist sehr mühsam und zeitraubend, weshalb folgende Methode zu empfehlen ist, namentlich wenn es sich darum handelt, die Details überexponirter Theile, wie weisse Kleider, Spitzen und dergl. durch längeres Drucken hervortreten zu lassen.

---

1) Aehnlich wirkt Pflanzenpapier.

Man bereitet sich nach Luckhardt[1]) eine alkoholische dunkle Lösung von Anilinroth (Fuchsin), setzt hiervon einige Tropfen dünnflüssiges Rohcollodion zu und erhält alsdann, wenn letzteres über die Rückseite des Negativs gegossen wird, eine sehr gleichmässige rothe Schicht. Aehnlich wirkt Collodion oder Negativlack, welche mit Jodtinctur stark gelb gefärbt sind[2]). — Nachdem man die Platte einige Zeit stehen und die Schicht antrocknen liess, kann man mit einem kleinen Spaten aus weichem Holz diejenigen Theile der Platte, welche nicht gedeckt werden sollen, leicht fortschaben und die anderen Flächen stehen lassen. — Wenn das Holz wenig mit der Zunge angefeuchtet wird, geht die Manipulation schneller.

Man kann die Deckung auf das Gesicht, wie das Kleid oder die Umgebung anwenden, namentlich aber auch um eine Abtönung des Hintergrundes und das Lichtwerden der Haare von Blondinen zu erzielen. — In letzterem Falle kann ein wiederholtes Uebergiessen vorgenommen werden, so zwar, dass das Gesicht nur einmal gedeckt ist, während die Haarfläche zweimal collodionirt, somit im Abdruck viel lichter erscheint.

Um die Haltbarkeit der farbigen Collodionschicht zu erhöhen, kann man einige Tropfen Negativfirniss zusetzen; es ist dies aber nicht absolut nöthig und wird hierdurch das Abschaben der überflüssigen Partien auch mehr erschwert.

Die Dicke des Glases verhindert, dass die Deckung auf der Copie eine scharfe Begrenzung zeigt, doch ist es wesentlich, den Contouren bei dem Abschaben genau zu folgen, was am besten bei Aufstellung der Platte am Fenster vorgenommen werden kann.

Bei Costümebildern, wo es sich darum handelt, Gesicht und Hände dunkel erscheinen zu lassen, ist auf diese Weise das einfachste Mittel geboten, ohne dass das Schminken der Person nöthig wäre, indem man die ganze Platte mit dunkelrothem Collodion überzieht und nur Gesicht und Hände herausschabt.

Das Decken kann auch mittels Carmin (sehr geeignet!) oder auch mittels Oelfarben und dem Pinsel geschehen.

In grösseren Negativen kann man scharf begrenzte matte Kleisterflächen zum Abdecken gewisser Partien nach Denier's Vorgang eintragen[3]): Man bereitet eine kleine Quantität Kleister aus Kartoffelstärke

---

1) Phot. Corresp. 1871. S. 104; woher auch grossentheils obiger Artikel aus der Feder Luckhardt's stammt.

2) Ochs (Phot. Corresp. 1871. S. 162).

3) Phot. Mitth. 1874. Bd. 11, S. 244.

und setzt bis zur erforderlichen Dünnflüssigkeit nachträglich noch etwas Wasser und Gummi arabicum zu. Alsdann wird das Negativ mit der Glas- oder auch Lackseite nach oben horizontal gelegt, mittels eines in die Kleisterlösung getauchten Aquarellpinsels um die abzutönenden Figurentheile eine sichere Linie gezogen und hiernach der umzogene Raum durch breite, ineinanderfliessende Pinselstriche mit dem dünnen Kleister ausgefüllt. Dann wird die Kleisterfläche an einem, dem Rande des Negativs naheliegenden Punkte mittels eines festen Pinselstriches geöffnet, die Platte rasch in eine senkrechte Haltung gebracht und der Ueberschuss des Kleisters auf dem vorgezeichneten Wege abgleitet. — Die zurückbleibende dünne Kleisterschicht ist nach dem Trocknen ganz ebenso für Bleistiftretouche geeignet, wie matter Lack.

Vergl. ferner S. 297.

J. Ueber die Aufbewahrung der Matrizen, Lackrisse und andere Fehler des Lackes.

Die fertigen photographischen Negative müssen sehr sorgfältig aufbewahrt werden, wenn sie nicht durch die Entstehung von Rissen, Blasen, erhabenen Rippen etc. unbrauchbar gemacht werden sollen.

Man soll jedenfalls die Negative in Papier (Löschpapier) einschlagen[1]), in dem trockensten Raume des Hauses aufbewahren und starke Temperaturschwankungen möglichst vermeiden.

Die Firnissschicht der Platten wird mitunter — scheinbar ohne besonderen Grund — rissig, besonders wenn die Platten lange aufbewahrt sind. Wird die Collodionplatte vor dem Firnissen mit einer dünnen Gelatinelösung überzogen, so sind die Schichten bei weitem weniger dem Zerreissen ausgesetzt, als wenn man die Collodionschicht unmittelbar lackirt.

Man muss erhabene wurmähnliche Rippen (Hohlgänge, Maulwurfsgänge) und wirkliche Risse unterscheiden; erstere entstehen durch eine Ausdehnung der Firnissschicht, letztere durch Zusammenziehung. Diese Risse sind oft äusserst fein, wie dünnes Haar; Fig. 122 zeigt ihre eigenthümliche wurmförmige Gestalt, welche die ganze Platte netzartig bedeckt. Der Verlauf der erhabenen Rippen ist ähnlich.

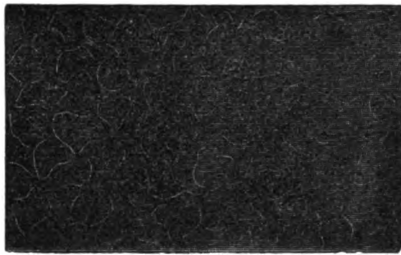
Rippen (Hohlgänge) kommen am häufigsten vor und scheinen oft auf jeder Platte, ohne Unterschied des Lackes zu entstehen; sie entstehen, wenn man eine lackirte Platte auf feuchtes Fliesspapier, eine feuchte Wand u. dergl. stellt; dasselbe kann geschehen, wenn man ein

1) Hughes; Spiller (Phot. Archiv. 1871. S. 121).

Negativ von einem kalten Raume in einen warmen bringt und sich Wasserdampf darauf niederschlägt [1]). Bei spröden Lackschichten bröckeln sich die Rippen ab und es entstehen Risse.

Die erhabenen Rippen entstehen also meistens durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf die lackirte Schicht [2]), seltener durch mangelhaftes Trocknen vor dem Lackiren [3]).

Die erhabenen Rippen und zellenartigen Streifen verschwinden häufig durch Aussetzen an Alkoholdampf, seltener verschwinden die Haarrisse [4]) durch diese Behandlung.


Fig. 122. Lackrisse.

Risse und insbesondere „Haarrisse“ entstehen durch Volumsverminderung der Schicht, durch allmähliches Verdunsten oder Verharzen (Oxydation) der ätherischen Oele im Lacke, sowie durch Temperaturveränderung. Deshalb kann anhaltender Luftzug bei spröden Schichten Haarrisse herbeiführen.

---

1) Mocsigay (Phot. Corresp. 1872. S. 32).

2) Verfasser sah lackirte Platten, welche sich 15 Jahre gut gehalten hatten, aber durch Feuchtigkeit binnen 12 Stunden wurmartige Rippen zeigten. — Warme Wasserdämpfe bringen die erhabenen Rippen künstlich zum Hervortreten. — Haugk erhielt Risse nach dem Einschlagen in feuchtes Fliesspapier (Phot. Corresp. 1874. S. 119). — Nach Dr. Székely können sie entstehen, wenn die Matrizen längere Zeit in feuchter Atmosphäre copirt werden (Phot. Corresp. 1875. S. 235).

3) Riewel (Phot. Corresp. 1876. S. 235).

4) Setzt man eine solche Platte Alkoholdünsten aus, so erweicht sich der Firniss und dehnt sich aus, wodurch sich die Risse wieder schliessen; dieses Verfahren — welches der Pettenkofer'schen Restauration von Oelgemälden nachgebildet ist — gelingt oft gut. — Anreiter giesst Alkohol in eine Tasse und legt die Platte mit der Schicht nach unten darauf, nahe der Oberfläche des Alkohols; das Ganze wird mit Tüchern bedeckt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. — Schliesslich wird getrocknet und neu gefirnisst (Phot. Corresp. 1868. S. 103). Vergl. Spiller (Phot. Archiv. 1871. S. 121). H. W. Vogel (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 195). — Negative, deren Firniss sich gehoben und bei Frost theilweise vom Glase sich abgelöst hat, können dadurch restaurirt werden, dass man sie den Dämpfen von Alkoholäther aussetzt. Die Operationsweise besteht nach Spiller darin, dass man einen gewöhnlichen Glassturz nimmt, ihn umstürzt, in die so gebildete Schale eine Mischung von drei Theilen Alkohol und einem Theil Aether bringt und die beschädigten Negative mit der collodionirten Oberfläche nach aussen, hinein zu geben. Ist dies geschehen, so bedecke man die Oeffnung der Schale mit einer Platte. Nach 12 Stunden haben die Schichten des gefirnissten Collodions ihre frühere Lage wieder eingenommen und es genügt eine leichte Erwärmung, um den Firniss wieder zu erhärten (Phot. News. 1864. Horn, Phot. Journ. 1865. Bd. 23, S. 15).

Rascher Temperaturwechsel[1]) bringt jeden Lack zum Reissen, besonders auf Spiegelglas, weniger auf Solinglas; viel mehr gesichert sind Collodionplatten, welche zwischen Glas und Collodionschicht eine Zwischenschicht von Albumin, Kautschuk[2]) etc. haben[3]).

Diese Risse treten besonders bei grösseren Platten auf, welche vor dem Uebergiessen mit Lack ungleichmässig erwärmt wurden[4]) und sollen seltener erscheinen, wenn man die lackirte Platte bei erhöhter Temperatur gut trocknet[5]).

Schlechtes Waschen (besonders nach Fixiren mit Cyankalium[6]) kann auch die Ursache sein.

Matrizen mit Haarrissen lassen sich restauriren:

Am einfachsten ist es wohl die rissig gewordenen Stellen mit dem trockenen Finger zu reiben, wobei die Risse fast immer zusammengehen. Jedoch soll man die betreffende Stelle früher gut anhauchen[7]).

Jagerspacher überführt Matrizen, welche Lackrisse zeigen, mittels eines in feingeschlämmten Graphit getauchten Feuerschwammes; dadurch füllen sich die Risse (eingesunkenen Furchen) mit Graphit aus und verschwinden ganz oder geben in der Copie helle Schlangenwindungen, welche sich am Positiv leicht retouchiren lassen[8]).

Dem Rissigwerden kann man dadurch Einhalt thun, dass man die Platte (eventuell nachdem sie, wie eben erwähnt, restaurirt ist) mit einer concentrirten Gummilösung mit einem möglichst trockenen Pinsel, den man zuvor gut ausgedrückt hat, überstreicht[9]).

Andere Ursachen des Verderbens lackirter Platten sind gelbe oder trübe Flecken.

Unter gewissen Umständen kann der Negativlack — namentlich dort, wo er dick gegossen ist und deshalb lange Zeit zähe bleibt — nach oftmaligem Copiren gelbe Flecken und Streifen bekommen, welche die Negative unbrauchbar machen; wahrscheinlich zieht sich Silber-

---

1) Es können binnen einigen Stunden die lackirten Matrizen mit wurmartigen Rippen oder Rissen bedeckt sein, sobald dieselben starkem und raschem Temperaturwechsel ausgesetzt sind (Hughes, Phot. Archiv. 1871. S. 121. Wehl, Phot. Corresp. 1876. S. 31).

2) 1 bis 3 Th. Kautschuk in 100 Th. Benzol (England, Phot. Mitth. Bd. 4, S. 14).

3) Wehl, Phot. Corresp. 1876. S. 31.

4) Luckhardt, Phot. Corresp. 1875. S. 238.

5) Bachrich, Phot. Corresp. 1875. S. 260.

6) Experimentell nachgewiesen durch Haugk (Phot. Corresp. 1874, S. 119).

7) Bachrich, Phot. Corresp. 1875. S. 261.

8) Phot. Corresp. 1871. Phot. Archiv. 1871. S. 100.

9) H. W. Vogel, Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 195.

nitrat von dem Albuminpapier hinein. Nach Schwier[1]) restaurirt man solche Negative in folgender Weise: Man übergiesst dieselben mehrmals mit Alkohol, dem man $^1/_4$ Vol. Wasser zugesetzt hat. Nachdem der Lack hierdurch hinlänglich entfernt ist, giesst man ein Gemisch von wässeriger Cyankaliumlösung (1:10) mit gleichem Volumen Wasser auf, wonach die gelben Stellen verschwinden. Man legt dann in eine Schale mit Wasser, welchem $^1/_5$ bis $^1/_8$ Vol. Alkohol zugesetzt ist, und wäscht schliesslich mit Wasser.

Wenn ein Negativ oft copirt wurde (besonders bei Anwendung von Pressbauschen mit kohlensaurem Ammoniak), kann der Firniss trübe und so mürbe werden, dass er die Schicht nicht mehr genügend schützt. Man entfernt dann durch mehrmaliges Behandeln mit Weingeist den alten Lack, trocknet und trägt neuen auf. Uebergiessen einer lackirten Platte mit einer neuen Lackschicht führt zu Fehlern.

Das Ankleben des Albuminpapieres beim Copiren rührt von unvollständigem Trocknen des Lackes her, namentlich wenn er zu viel Lavendelöl, Terpentin etc. enthält.

XV. Das Entfernen des Lackes von Negativen und das Verstärken lackirter Platten.

Will man lackirte Negative nachträglich verstärken oder abschwächen oder vom Glase abziehen, so muss man den Lack zuvor entfernen.

Der Lack kann durch mehrmaliges Uebergiessen oder Baden mit Alkohol von 90 Grad abgewaschen werden[2]), wobei allerdings meistens etwas Harz ungelöst bleibt[3]), und andererseits mitunter die Collodionhaut angegriffen wird (vergl. hierüber Seite 284). Sicherer wirkt eine verdünnte alkoholische Lösung von Aetzkali von folgender Zusammensetzung:

	Stolze[4])	Liesegang[5])	Haakmann[6])
Aetzkali	10 Th.	10 Th.	9 Th.
Wasser	100 „	120 „	300 „
Alkohol	100 „	500 „	300 „

1) Phot. Corresp. 1874. S. 140; aus Phot. Mitth. Bd. 11, S. 89.

2) Dies gilt natürlich nur, wenn der Firniss ein Alkoholfirniss war. Sonst muss man ein anderes entsprechendes Lösungsmittel, z. B. Terpentinöl, Benzol etc. nehmen. — Man kann auch den Lack zuvor mit Alkoholdampf aufweichen.

3) Deshalb empfiehlt Haugk (Phot. Corresp. 1874. S. 215) darauffolgendes Baden in Ammoniak.

4) Licht. 1869. Bd. 1, S. 29. Ebenso Dutkiewicz (Phot. Corresp. 1871. S. 37 .

5) Liesegang's Collodionverfahren. 1884. S. 106.

6) Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. 1875—76. Bd. 2, S. 46.

Nach mehrmaligem Aufgiessen (resp. Baden) ist der Lack entfernt; man spült dann mit Wasser gut ab. Diese Lösung wirkt besser als Alkohol allein.

Sobald der Lack entfernt und die Platte gut gewaschen ist, kann sie verstärkt oder abgeschwächt werden.

Die nachträglich angewendete Verstärkungslösung kann eine beliebige sein. Man setzt ihr meistens Alkohol zu, weil ihr sonst von den vielleicht zurückgebliebenen Harzresten das Eindringen gehindert wird, z. B. Quecksilberchlorid- oder Quecksilberjodid-Lösung (s. S. 267) mit Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_8$ Vol. Alkohol[1]) oder eine alkoholische Lösung von Pyrogallussäure, welcher man ein paar Tropfen Silbernitrat-Lösung zugesetzt hat[2]). Hierzu kann benutzt werden: 1 Th. Pyrogallol in 250 Th. Alkohol und eine kleine Menge dieser Lösung mit gleich viel Silberlösung (1 Th. Silbernitrat, 1 Th. Citronensäure, 50 Th. Wasser) gemischt[3]).

Ungar[4]) und H. W. Vogel[5]) lackirt die Platten mit Alkohol ab oder erweicht den Lack vollständig mit Alkohol und übergiesst dann mit einer Lösung von Jod in Alkohol (für intensive Verstärkung 1:10, für schwache 1:200), worin die Schicht bläulich schwarz wird. Man spült mit Alkohol ab und firnisst[5]).

Das Abschwächen geschieht am besten mit einer Sublimat- und Quecksilberlösung (S. 277).

XVI. Die Herstellung umgekehrter Negative und das Abziehen der Negative vom Glase.

Für gewisse photographische Reproductionsprocesse, z. B. den Lichtdruck, ist das Abziehen der Negative vom Glase erforderlich, damit nicht am fertigen Bilde Rechts und Links vertauscht ist.

Man kann allerdings schon bei der Annahme darauf Rücksicht nehmen und vor das Objectiv ein Umkehrungsprisma oder einen Spiegel anbringen, was wir im ersten Bande, 2. Abth. dieses Werkes S. 175 beschrieben und durch Fig. 139 bis 142, sowie gelegentlich der Ferrotypie am Schlusse dieses Bandes erläutert haben.

Dasselbe erreicht man, wenn man die empfindliche Platte von rückwärts, d. h. durch das Glas hindurch belichtet. Diese Methode war schon im October 1856 von Wordon zum Zwecke der Herstellung nicht verkehrter Glaspositive empfohlen worden und Dallas benützte

1) Laurenty, Phot. Archiv. 1862. S. 149.
2) England, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 126.
3) Vogel, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 197.
4) Phot. Corresp. 1872. S. 37.
5) Phot. Mitth. 1872. No. 103, S. 164. Phot. Archiv. 1872. S. 235.

sie 1862 zu Matrizen für Heliographie (Phot. News. 1879. S. 141 und 170). Natürlich müssen in Anbetracht der leichten Verletzlichkeit der nassen Collodionschicht die Federn zuvor aus der Cassette entfernt werden und die Platte durch schmale Papierstreifen an den Rändern festgeklemmt werden. Nach dem Einstellen muss die Visirscheibe um die Dicke des Aufnahmeglases nach vorne gerückt oder das Objectiv um ebensoviel zurückgeschraubt werden. Man beachte, dass die Glasplatte fehlerfrei und dass die Expositionszeit etwas länger sein soll. (Ueber den Lichtverlust beim Durchgang des Lichtes durch Glas s. Bd. I, Abth. I, S. 284).

Eine andere Methode ist das Abziehen der Schicht von der Glasplatte.

Das Abziehen der Schicht vom Glase kann in verschiedener Weise vorgenommen werden.

In allen Fällen soll die Glasplatte früher möglichst rein geputzt und frei von Ritzen sein, an welchen die Collodionhaut hängen bleiben könnte. Zweckmässig ist Abreiben der Glasplatte mit Talcum (Federweiss), ferner Uebergiessen der Glasplatte mit Kautschuk-Benzin-Lösung (s. S. 226).

Hierauf wird auf der Platte ein Collodionbild erzeugt und dieses mit Gelatine, Guttapercha, Kautschuk oder einer neuerlichen Collodionschicht stärker gemacht und hierauf vom Glase abgelöst.

Die Negative, welche dann die Form von biegsamen Häuten haben („Hautnegative"), sind unzerbrechlich und haben diesen Vortheil, sowie das leichtere Gewicht und angenehmere Verpacken vor Glasnegativen voraus; ferner lassen sich leicht zwei Negative zu Combinationsdrucken übereinander legen. Die Gefahr des Verderbens werthvoller Matrizen, sowie die Möglichkeit des Verzerrens der Schicht durch Feuchtigkeit ist der allgemeinen Anwendung hinderlich.

A. Abziehen durch Uebergiessen mit Gelatinelösung [1]).

An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien ist folgender Vorgang üblich:

Die ganz trockenen (nicht gefirnissten [2]) Negative werden mittels eines mit Stellschrauben versehenen Dreifusses und einer Wasserwage

1) Die Literatur darüber ist zahlreich: Gaillard (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 116). Rye (Phot. Archiv. 1861. S. 68). Swan (Phot. Archiv. 1864. S. 205; aus Phot. News). Geymet (Phot. Archiv. 1873. S. 157 und 162) lockert die Collodionschicht vor dem Uebergiessen mit Gelatine mittels Salzsäure (1:20). Angerer (Phot. Corresp. 1865. S. 76). M'Glashon (Phot. Corresp. 1871. S. 184; aus Brit. Journ. Phot.) u. A.

2) Gefirnisste Negative pflegt man zuvor abzulackiren s. S. 303.



genau horizontal gestellt [1]) und mit folgender warm hergestellter Lösung reichlich (1 bis $1^1/_2$ mm hoch) bedeckt, wobei man beachtet, dass die Gelatine nicht über den Rand fliesst [2]). Die Gelatinelösung ist folgendermassen zusammengesetzt:

200 g Gelatine, 900 ccm Wasser, 400 ccm Alkohol, 30 bis 40 ccm dickes Glycerin, 20 ccm Eisessig. Es wird zunächst die Gelatine im Wasser (unter der Anwendung des Wasserbades) gelöst, dann der Alkohol und die anderen Bestandtheile zugesetzt. Nach dem Erstarren der Gelatineschicht stellt man die Platte an die Wand, lässt sie trocknen, schneidet die Ränder ein und zieht ab. Die Schicht lässt sich stets gut ablösen, wenn man die Platte gut gereinigt und vor dem Collodioniren mit Talk abgerieben hat.

Der Glyceringehalt macht die Gelatinehaut nach dem Trocknen geschmeidig [3]); Essigsäure ist nicht nothwendig, hat sich aber be-

Fig. 123.

währt und bei Gegenwart von viel Essigsäure kann man sogar lackirte Negative sofort abziehen. Der Alkohol erleichtert das Fliessen und beschleunigt das Trocknen. (Im Sommer, wo das Trocknen ohnedies rasch erfolgt, kann der Zusatz von Alkohol wegbleiben.)

Jeanrenaud setzt ausserdem noch auf 100 Th. Gelatinelösung 40 Th. einer zweiprocentigen Alaunlösung zu, wodurch die Bildung von Schimmelflecken auf den abgelösten Häuten beim Aufbewahren an feuchten Orten vermieden wird.

Das Trocknen dauert 6 bis 12 Stunden, ja sogar 2 bis 3 Tage. Durch Anwendung von Ventilatoren kann man den Luftzug beschleunigen

---

1) Vorrichtungen hierzu s. Bromsilbergelatine-Emulsion. — Genügende Anleitung und Figuren finden sich auch im 6. Hefte dieses Werkes, II. Theil, S. 156, bei der Beschreibung der Photographie auf Eiweiss.

2) Man beugt dem vor, wenn man die Ränder einfettet oder Papierstreifen aufklebt.

3) Zu viel Glycerin bewirkt Klebrigkeit der Schicht. Härtere Gelatinesorten beanspruchen mehr Glycerinzusatz, als weiche.

und die Zeitdauer des Trocknens auf die Hälfte abkürzen; einen solchen Trockenapparat, welcher sehr gut functionirt, erzeugt Lentsch und Kranseder in München (Fig. 123). Derselbe besteht aus einem Kasten mit mehreren Fächern und einem durch einen kleinen Wassermotor getriebenen Ventilator. Die rasch durchziehende Luft beschleunigt das Trocknen um das 4 bis 6fache.

Nach dem vollständigen Trocknen giesst man $1^1/_2$proc. Rohcollodion, oder sogen. Ledercollodion [1]) oder (nach schwachem Erwärmen) Negativlack auf.

Die abgezogene Haut muss in einem Buch zwischen reinen Blättern unter leichtem Druck sofort nach dem Ablösen aufbewahrt werden, weil sie sonst Falten bildet und sich verzieht. Im Copirrahmen ist bei diesen Häuten ein grösserer Druck erforderlich als bei Glasnegativen.

Um die Bildschicht gleichfalls mit einem schützenden Ueberzuge zu versehen, kann man die abgezogene Haut auf der Collodionseite firnissen oder mit einer 1proc. Benzin-Kautschuk-Lösung (s. diese Seite, Note 4) übergiessen oder die Glasplatte gleich anfangs mit einer Ledercollodionschicht und darauffolgender Benzin-Kautschukschicht überziehen [2]).

B. Abziehen durch Uebergiessen mit Ledercollodion.

Das getrocknete Negativ darf nicht sofort mit Collodion übergossen werden, weil sich sonst die Bildschicht auflöst. Es muss vielmehr zuvor ein schützender Ueberzug von $1^1/_2$ bis 2proc. Benzin-Kautschuklösung [3]), welche geklärt sein soll [4]), Guttaperchalösung [5]), Gummi

1) D. i. Collodion mit Ricinusöl, welches die Haut geschmeidiger macht (s. S. 308, Note 3).

2) Diese Vorpräparation erleichtert das Ablösen der Collodionhaut, selbst in Fällen, wo sie sonst am Glase stark adhärirt, z. B. nach vorgenommener Verstärkung mit Blei etc. (s. Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1876. S. 225).

3) Empfohlen von H. W. Vogel (Phot. Mitth. Bd. 3, S. 171).

4) Kautschuklösung kann man rasch herstellen, wenn man 2 bis 3 g Kautschuk (nicht vulkanisirt) mit 10 bis 20 Th. Chloroform übergiesst, einen Tag stehen lässt, dann 80 Th. leichtes Steinkohlenbenzin zusetzt und einige Tage stehen lässt; solche Lösungen sind immer trübe, aber trotzdem verwendbar. Klare Kautschuklösung stellt man nach Eder und Tóth (Phot. Corresp. 1881. S. 29) dar, indem man 30 g zerschnittenen Kautschuk in ein weisses Leinwandsäckchen bindet und in eine mit 1 Liter Benzin gefüllte Flasche unter die Oberfläche der Flüssigkeit hängt. Nach 6 bis 8 Tagen bildet sich eine klare Lösung, die 1,2 bis 1,5 Proc. Kautschuk enthält. Im Säckchen bleibt ein aufgequollener unlöslicher Rückstand. In halbvollen Flaschen wird diese Lösung im Lichte allmählich verändert; sie wird nach einigen Monaten dünnflüssig und schützt dann die Collodionschicht nicht mehr genügend vor der lösenden Wirkung des aufgegossenen Ledercollodions.

5) Nach Archer wird entweder Guttapercha, gelöst in Benzin, auf das Glas gegossen und darauf das Collodionbild erzeugt oder es wird das Collodionbild nach dem

arabicum[1]) oder Gelatine[2]) aufgetragen werden, worauf der Ueberzug mit Ledercollodion folgt. Dasselbe besteht aus 4procentigem dicken Collodion, welchem auf je 100 Theile 2 Theile Ricinusöl zugesetzt wurden[3]). Nach dem Trocknen werden die Ränder eingeschnitten und die Haut abgelöst.

Verstärkte Negative müssen zuvor mit Säure gelockert werden. Man giesst auf die nicht lackirten Negative 5 bis 10proc. Salzsäure oder Essigsäure, schwenkt die Flüssigkeit darauf einige Minuten, wäscht ab und gummirt noch nass oder trocknet und überzieht mit der Kautschuklösung und verfährt wie oben. — Mit Kautschuk und Ledercollodion überzogene Negative kann man nach dem Trocknen an den Rändern einschneiden und zur Beförderung des Ablösens in verdünnte Säure (am besten sehr verdünnte Flusssäure) legen. Man kann sie unter Wasser ablösen, waschen und verkehrt auf eine gelatinirte Glasplatte auftragen.

Collodionhäutchen haben die Neigung sich zu falten und wellig zu werden, besonders wenn man sie unter Wasser abgelöst hat; man presst sie dann zwischen Fliesspapier, bis sie trocken geworden sind.

Diese Methode ist in der Praxis weniger in Gebrauch als die vorige, weil die Folien weniger widerstandsfähig sind.

C. Abziehen durch Anpressen von Gelatinefolien.

Man stellt Gelatinefolien her, indem man Glasplatten mit Rohcollodion, dann mit Gelatine übergiesst und nach dem Trocknen abzieht. Hierauf legt man Negativ und Folie in ein 32 Grad C. warmes Gemisch von Alkohol und Wasser (1:1). Sobald man bemerkt, dass die Gelatine anfangen will sich aufzulösen, ohne dass sie vorher gequollen wäre, bringt man unter der Flüssigkeit die Gelatineschicht auf das Negativ und hebt beides zugleich heraus, legt es horizontal auf eine Unterlage, bringt ein Stück geöltes Papier oder geöltes Seidenzeug darauf und drückt es sanft mit einem Quetscher (s. Fig. 146 auf S. 348) oder dergl. an. Ist alles kalt, so haftet die Gelatine fest auf der Bildschicht und kann abgelöst werden[4]).

Trocknen mit Guttaperchalösung überzogen (Journ. phot Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 262 und 266. Dingler's Polyt. Journ. Bd. 139, S. 192). Reade, sowie die Staatsdruckerei in Wien trugen Guttapercha, gelöst in Chloroform, auf (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 13). Alle diese und Andere lösten die Haut ohne weiteren Ueberzug von Rohcollodion ab; aber diese Folien sind äusserst dünn und werden in der Sonne klebrig.

1) Woodbury (Phot. Corresp. 1869. S. 253. Phot. Archiv. 1868. S. 242).

2) 1 Th. Gelatine auf 10 Th. Wasser. — Geymet (Phot. Archiv. 1873. S. 157); Norris (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 307); Gobert (Phot. Corresp. Bd. 9, S. 90)

3) 3 Th. Collodionwolle, 2 Th. Ricinusöl, 50 Th. Alkohol, 50 Th. Aether. Dieses „Ledercollodion“ wurde von Grüne (Phot. Mitth. April. 1865) empfohlen.

4) Johnson (Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 406).

Nach Husnik gelingt das Abziehen sehr bequem mit solchen Gelatinefolien (welche auch in den Handel kommen), indem man selbe unter kaltem Wasser auf das Negativ legt, herausnimmt, anpresst und nach dem Trocknen abzieht[1]).

D. Abziehen mittels Anpressens von Papier.

Gobert befeuchtet das Negativ reichlich mit Alkohol von 36 Grad, desgleichen Albuminpapier und presst beide in einem Copirrahmen zusammen. Nach einer Viertelstunde ist der Alkohol absorbirt, man trocknet an der Luft und schneidet die Ränder mittels eines Messers ein. Man befeuchtet das Papier mit Wasser und zieht nach einigen Minuten das Albuminpapier mit dem fest adhärirenden Bild ab. Man kann das Papier mit Wachs tränken, um es dadurch transparent zu machen, wonach es sehr gut für Pigmentdruck etc. verwendet werden kann[2]).

Oder man überzieht das Negativ (wie oben S. 306 beschrieben) mit dicker Gelatinelösung, trocknet, taucht es zwei Minuten in kaltes Wasser und legt durchsichtiges feines Pauspapier darauf. Nun wird beides herausgenommen, das überschüssige Wasser ausgedrückt und getrocknet. Nachher lässt es sich gut abziehen und bleibt immer egal und faltenlos[1]).

Aehnliche Methoden gaben schon Le Gray 1854 (Photographie S. 110) und De la Blanchère 1859 (L'Art de Photogr. S. 145) an.

E. Uebertragen der abgezogenen und umgekehrten Negative auf Glas.

Man kann abgezogene Gelatinefolien auch sofort zum Copiren verwenden, weil sie widerstandsfähig genug sind. Für den öfteren Gebrauch im Lichtdruck etc. ziehen jedoch Manche vor die Negative auf Glas zu übertragen.

Mittels Gelatine abgezogene Collodionhäute werden in umgekehrter Lage auf Glasplatten gelegt, welche mit einer Schicht von 1 Th. Gelatine, 300 Th. Wasser und 6 Th. Chromalaun-Lösung (1:50) überzogen sind. Man befreit durch Ausquetschen von Luftblasen und überschüssigem Wasser und lässt trocknen.

Eine andere Methode, welche der doppelten Uebertragung von Pigmentpapier nachgebildet ist, gab Liesegang[3]) an.

F. Abziehen mit dünner Gelatine und Uebertragen auf Glas.

Die unlackirten Negative werden mit einer 5proc. Gelatine-Lösung übergossen und sofort ablaufen gelassen, so dass nur eine dünne Schicht bleibt, welche in gewöhnlicher Zimmertemperatur rasch trocknet. Nach

1) Husnik, Gesammtgebiet des Lichtdrucks. 1880. S. 117.

2) Bull. Soc. franç. 1871. S. 285. Phot. Corresp. 1873. S. 89 und 102.

3) Liesegang, Die Collodionverfahren. 1884. S. 107.

erfolgtem Trocknen wird mit einer 2proc. Rohcollodionschicht das Negativ überzogen und dann die ganze Schicht ausserhalb des Bildes bis auf das Glas eingeschnitten, auf allen vier Seiten eingeritzt. Dann wird die Platte auf einige Minuten in eine Tasse mit kaltem Wasser gelegt und gleichzeitig dazu zwei Blatt gut geleimtes Papier.

Das Negativ wird dann auf eine plane Unterlage gebracht, ein Blatt feuchtes Papier auf die Bildschicht gelegt und das überschüssige Wasser mit einem Kautschuklineal, von der Mitte der Platte aus, nach allen Seiten herausgedrängt, wodurch zugleich ein Anpressen des Papieres an das Negativ erfolgt. Wird nun das Papier an einer Ecke aufgehoben, so hebt man das am Papier anhaftende Negativ mit, dieses Papier wird mit dem Häutchen nach oben gekehrt, auch auf eine plane Unterlage aufgelegt, das zweite Blatt Papier angepresst und wieder abgezogen.

Auf diesem zweiten Blatt Papier befindet sich nun das Negativ in derselben Stellung wie ursprünglich am Glase; überträgt man nun dasselbe auf eine mit reiner dünner Gummilösung übergossene Spiegelplatte, so hat die Umkehrung des Negatives stattgefunden und kann dasselbe nach dem erfolgten Trocknen zur Verwendung gelangen (E. Albert).

G. Zurichtung von Hautnegativen für den Farbendruck.[1])

Dick gelatinirte und gut ausgetrocknete Negative werden von beiden Seiten mit einer Lackschicht (Glanz oder Matt) versehen, um die Feuchtigkeit fern zu halten. Dadurch bewahren die Negative genau ihre Dimension und eignen sich für den Farbendruck. Der Arbeitsvorgang ist am besten, wenn die Gelatineseite des Negatives vor dem Abziehen mit Lack versehen wird, die Collodionseite jedoch erst dann, wenn die abgezogene Haut bereits verkehrt auf ein Spiegelglas gespannt wurde. Es werden hierzu die Ränder der gelatinirten Seite des Negatives ungefähr 1 cm breit mit einer dicken Gummilösung bestrichen und an das Glas fest angepresst, zur Vorsicht kann man noch dünne Stanniolstreifen über die Ränder des aufgezogenen Negatives kleben, um ein Abspringen der Haut, bei stark trockener Luft, nicht befürchten zu müssen.

---

1) A. Albert, Photogr. Correspondenz. 1895. S. 235.

SECHZEHNTES CAPITEL.

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON RASTERNEGATIVEN FÜR ZWECKE DER AUTOTYPIE.

I. Allgemeine Erfordernisse bei der Herstellung guter Rasternegative.[1])

Für die Herstellung guter Rasternegative wird:

1. ein correcter Raster von entsprechender Feinheit,
2. die richtige Distanz desselben von der empfindlichen Platte,
3 ein Objectiv von richtiger Blendung und Brennweite, eventuell mit Wechsel der Blenden während der Belichtung,
4. ein correct durchgeführter photographischer Negativprocess

verlangt.

In früherer Zeit arbeitete man in der Weise, dass man eine Rasterlineatur mit parallelen Linien herstellte, diese vor die Cassette in der Camera brachte und dann nach der halben Belichtungszeit um 90 Grad drehte, und dadurch ein Kreuzen der Linien herbeiführte. Die Raster wurden häufig in grösseren Dimensionen angefertigt, danach kleine Negative angefertigt und die Collodionraster zur Arbeit verwendet. Gegenwärtig arbeitet man wenig oder gar nicht nach dieser Methode, sondern verwendet gekreuzte Raster, d. i. netzartige Raster, welche mit gleichmässig, vollkommen undurchsichtiger Lineatur versehen sind; man erreicht dies dadurch, dass man zwei parallel liniirte Raster rechtwinklig gekreuzt auf einander kittet (s. u.). Das Arbeiten mit Kreuzrastern hat sich so allgemein eingebürgert, dass wir das Arbeiten mit diesen allein hier genauer beschreiben wollen.

In neuerer Zeit hat die Autotypie eine ungemein grosse Verbreitung gefunden und wird die Herstellung guter „Rasternegative“ häufig gefordert. Die sogen. „Rasternegative“ werden dadurch hergestellt, dass

---

1) Wir folgen hier den Untersuchungen, welche Eder in der Phot. Corresp. 1895. Seite 165 publicirte.

man die einfache oder gekreuzte Lineatur nahe vor der empfindlichen Platte in der Camera anbringt und ein Halbtonbild hiermit aufnimmt; dadurch wird das Negativ in Punkte und Striche zerlegt. Jedoch darf bei correcten Rasternegativen die Rasterlineatur sich keineswegs gleichmässig, wie ein Gitter über das ganze Bild monoton erstrecken, weil sonst der Gegensatz zwischen Licht und Schatten vernichtet oder allzu sehr herabgesetzt würde. Sondern es müssen vielmehr in den Lichtern die durchsichtigen Punkte am Negativ sehr klein werden und die undurchsichtigen Rasterlinien stark verbreitert sein, während in den Schatten das Gegentheil der Fall sein soll. Es muss somit eine vollkommen gleichmässige Rasterlineatur im Negativ einen Effect hervorbringen, welcher die Punktgrösse im Licht und Schatten ganz variabel gibt. Deshalb muss man bei der Aufnahme von Rasternegativen die rein optischen Bedingungen, welche das Rasternegativ in Licht und Schatten variabel gestalten, genau kennen, um für die Autotypie brauchbare Negative zu erhalten; alle Methoden, welche die selbstthätige Punktvergrösserung und Verkleinerung in Schatten und Licht nicht leisten, sind für Zwecke der Autotypie unbrauchbar [1]).

Ein Rasternegativ ist kein Halbtonbild im engeren Sinne des Wortes, in welchem man nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche Licht- und Mitteltöne durch verschieden starke, mehr oder weniger transparente Silberschichten erzielt. Beim Raster-Verfahren sollen alle Punkte dieselbe Undurchsichtigkeit haben, und jeder einzelne Punkt soll scharf begrenzt und gleichmässig undurchsichtig sein; es müssen derartige Negative schleierlos und von sehr guter Deckung sein.

II. Beleuchtung der Originale und Art des Negativprocesses.

Als Original eignet sich jedes Halbtonbild. Dasselbe soll gut in Licht und Schatten gezeichnet sein. Albuminbilder, eventuell Chlorsilberbilder sind im Allgemeinen für Raster-Reproductionen beliebter als Platinotypien oder ähnliche Vorlagen; jedoch kann man auch Kreidezeichnungen oder Platindrucke, ja sogar auch plastische Gegenstände mittels Autotypie gut reproduciren.

Die Vorlagen sollen gut beleuchtet sein, da die Aufnahme hinter dem Kreuzraster wesentlich länger sein muss, als unter gewöhnlichen Verhältnissen. Bei schlechtem Lichte resultiren flaue Matrizen, welche für unseren Zweck unbrauchbar sind. Deshalb wird in den meisten

---

1) Deshalb leistet das alte Mittel: zwischen ein gewöhnliches Negativ und eine lichtempfindliche Platte (asphaltirte Kupferplatte etc.) einen Netzstoff (Canevas etc.) zu legen, niemals dieselben Dienste, wie die Erzeugung eines Negativs in der Camera durch eine, in einiger Entfernung angebrachte Netz- oder Rasterplatte.

Instituten starkes elektrisches Bogenlicht verwendet, und zwar wird entweder mit demselben ausschliesslich gearbeitet oder dasselbe als Hilfsbeleuchtung verwendet.

Die elektrische Beleuchtungsanlage[1]) soll mit Bogenlampen eingerichtet sein (elektrischer Gleichstrom) und mindestens zwei Lampen à 2000 bis 3000 Kerzen, für grössere Bilder aber vier Lampen aufweisen.

Bei ungünstiger Witterung, namentlich im Winter, ist für Rasteraufnahmen elektrisches Licht fast unentbehrlich, weil die vor die nasse Collodionplatte vorgeschalteten Raster viel Licht wegnehmen und man ferner in der Wahl der Blenden enge beschränkt ist, denn man ist gezwungen, eine gewisse Form resp. Grösse der Blenden anzuwenden, von denen die Form der Rasterpunkte abhängt und bei welchen die Frage der Helligkeit nur nebensächlich behandelt werden kann. Somit muss man bei guter Beleuchtung arbeiten, sonst wird ein regelmässiger geschäftsmässiger Betrieb unmöglich.

Die Vorlagen sollen gut und gleichmässig beleuchtet sein und sollen normalen guten Bildern entsprechen. Jedoch kann man durch die Wahl der Blende während der Aufnahme die Operation sowohl weichen, als contrastreichen Vorlagen bis zu einem gewissen Grade anpassen.

Zur Aufnahme ist jedes klar und kräftig arbeitende Collodion brauchbar, doch soll dasselbe nicht allzu unempfindlich sein.

Wir verwenden mit Vorliebe unser auf Seite 228 dieses Bandes angegebenes Jodbromcollodion (A) mit 7 Th. Jodcadmium, 3,2 Th. Jodammonium und 1,2 Th. Bromammonium. Oder aber wir mischen dieses Collodion mit gleichen Theilen von Strontiumcollodion, wie wir es auf Seite 216 dieses Bandes angegeben haben.

Das Silberbad ist, wie gewöhnlich, 10procentig.

Die Glasplatten werden in der bekannten Weise polirt, dann mit Federweiss abgerieben, mit dünner Benzinkautschuk-Lösung übergossen, collodionirt und gesilbert; man kann die Schichten dann mittels Gelatine vom Glase abziehen, wenn man direct auf Metall copirt.

Als Entwickler dient eine Lösung von:

Wasser	1000	Th.
Eisenvitriol	30	„
Kupfervitriol	16	„
Eisessig	50	„
Alkohol	30	„

1) Vergl. Eder's Ausführl. Handb. d. Photographie. Bd. I, Abth. II, S. 477; ferner Ergänzungsband dazu: „Das Atelier und Laboratorium des Photographen". 1893. S. 53.

bei feinen Rasteraufnahmen (wie sie in der Regel für Kunstdruck verlangt werden) ist derselbe mit $^1/_3$ Vol. Wasser zu verdünnen, so dass der Entwickler dann einer 2 procentigen Eisenvitriol-Lösung entspricht. Man belichte nicht zu kurz, hüte sich aber vor allzu langer Entwickelung, welche zu einer Verschleierung der zarten Rasterpunkte führen würde, was unter allen Umständen zu vermeiden ist. Die Entwickelung wird also bei Zeiten abgebrochen, das Negativ gut abgespült und mit Hydrochinon und Silbernitrat etwas verstärkt[1]). Fixirt wird mittels Cyankaliumlösung (1 : 25).

Die Negative müssen insbesondere für den amerikanischen Emailprocess sehr klar und schleierlos gehalten werden, so dass man beim Betrachten derselben in der Daraufsicht, bei unterlegter, dunkler Unterlage, das Bild in allen Modificationen zu erkennen vermag; jeder Punkt muss offen und schleierlos sein, so dass er sich beim Verstärken nicht zudeckt.

Da solche klare Negative nur bei richtiger (nicht allzu langer) Exposition und nur bei knapp bemessener Entwickelungsdauer erhalten werden können, so haben sie wenig Deckung an den undurchsichtig sein sollenden Stellen.

Deshalb sind die fixirten Rasternegative noch weiters zu verstärken; denn die Silberverstärkung vor dem Fixiren kann man nicht sehr weit in unserem Falle treiben. Nicht jede Art der Verstärkung ist für diesen Zweck geeignet, namentlich nicht jene Methode, welche die Schatten im Geringsten verschleiern, was z. B. bei der Jodquecksilber-Verstärkung leicht eintritt. Die Verstärkung muss klar arbeiten, was z. B. bei der Kupferverstärkung[2]) der Fall ist, welche gute Dienste leistet, aber bei unvorsichtiger Behandlung leicht Flecken gibt. Empfehlenswerth ist vor Allem eine Combination der Quecksilberchlorid-Verstärkung mit der Silberverstärkung, welche klare Schatten und gute Deckung in den Lichtern gibt.

Der Arbeitsvorgang ist folgender: Die mit Cyankalium fixirte Platte wird gut gewaschen und in noch feuchtem Zustande in kalt gesättigter Quecksilberchlorid-Lösung gebadet, worin sie sich sehr kräftigt; man lässt die Verstärkungsflüssigkeit während einiger Minuten einwirken, spült mit Wasser gut ab oder legt während einiger Minuten die Platte in eine mit zufliessendem Wasser gefüllte Tasse

1) Zur Hydrochinon-Silberverstärkung verwendet man: A. Eine Lösung von 1000 Th. Wasser, 6 g Citronensäure, 10 g Hydrochinon, welcher man B. eine Silberlösung (1 : 15) in kleiner Menge zusetzt (z. B. $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ des Volumens von Lösung A).

2) 12 Th. Kupfervitriol, 10 Th. Bromkalium, 100 Th. Wasser (in der Wärme gelöst und filtrirt). In dieser Lösung wird das fixirte, gewaschene und getrocknete Negativ gebadet, bis es weiss ist, gut gewaschen und in eine Silberlösung (1 : 20) gelegt, worin es sich augenblicklich schwärzt.

und schwärzt das Bild mit Natriumsulfit-Lösung (Lösung von neutralem, schwefligsaurem Natron [1 : 5]). Die Schwärzung erfolgt durch Uebergiessen und ist in längstens einer Minute beendigt, worauf man wieder gut wäscht. Die mit Quecksilber auf diese Weise verstärkte Platte ist nunmehr fähig, noch eine weitere Silberverstärkung anzunehmen, wobei die Rasterpunkte und Lineaturen vollkommen schwarze Deckung auf glasklarem Grunde annehmen. Zu diesem Zwecke übergiesst man die noch nasse, mit Quecksilber verstärkte (gewaschene) Platte mit dem Hydrochinon-Silberverstärker (s. oben). Oder man verstärkt die mit dem Quecksilberverstärker behandelte Platte mit dem Metolverstärker.

Es sei ausdrücklich erwähnt, dass die Metolsilber-Verstärkung besonders wirksam bei den zuvor getrockneten Negativen ist. Gegensatz zur Quecksilberverstärkung.)

Der Metolverstärker[1]) wird in nachfolgender Weise hergestellt:

A.	Metol	15 g,
	Citronensäure	10 g,
	Destillirtes Wasser	1000 g.
B.	Silbernitrat	10 g,
	Destillirtes Wasser	100 g.

Das getrocknete Negativ wird zunächst wieder mit Wasser angefeuchtet, dann mit Metollösung A überspült und hierauf Metollösung (A), welche mit circa $^1/_{10}$ Silberlösung (B) vermischt wurde, aufgegossen.

Die Negative kräftigen sich hiermit rasch und ausgiebig, ohne dass die durchsichtigen, feinen Punkte sich schliessen würden, vorausgesetzt, dass die Originalmatrize schleierlos war.

In der Regel arbeiten wir mit der Hydrochinon-Silberverstärkung vor dem Fixiren, und mit der combinirten Quecksilber- und Hydrochinon-Verstärkung nach dem Fixiren.

A. Abschwächung oder Klärung von etwas schleierigen oder zu lange entwickelten Negativen.

Die Verstärkung der Rasternegative setzt vollkommen klare, schleierlose Matrizen voraus. Sind dieselben aber schleierig oder infolge zu langer Entwickelung etc. belegt, so übergiesst man sie mit einem Jodcyan-Abschwächer, welchen man dadurch erhält, dass man zur Cyankaliumlösung (1:25, so wie sie auch als Fixage dient) einige Tropfen einer Lösung von 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 100 Th. Wasser zusetzt (vergl. Seite 277).

B. Retouche der Rasternegative.

Correcte Rasteraufnahmen sind ohne Retouche verwendbar. Kleine transparente Staubpunkte werden am abgezogenen Rasternegative mit rother Farbe gedeckt. Finden sich grössere transparente Flächen in den Schatten des Negativs, in welchen die Matrizenpunkte nicht vollkommen dicht und präcise erscheinen, so kann man diese Fläche mit etwas Carmin von der Rückseite schwach decken. Ein sehr gutes Mittel, um zu schwache Rasterpunkte zu kräftigen und Lichter im

1) Vergl. Seite 264.

Rasternegative aufzusetzen, besteht in der Anwendung von lithographischer Kreide (Lemercier-Kreide No. 1 oder fette Kreide, welche auch zum Zeichnen auf Angerer's und Göschl's Kornpapier dient und von dieser Firma geliefert wird). Die mit 5procentiger Gummi arabicum-Lösung überzogene Collodionschicht nimmt nach dem Trocknen nur an den Bildstellen, also an den Rasterpunkten, die Kreide an, während die durchsichtigen Bildstellen transparent bleiben, d. h. die Rasterpunkte kräftigen sich, ohne sich völlig zu schliessen. Dies Hilfsmittel leistet oft gute Dienste.

III. Negative für den Umdruckprocess und verkehrte Negative für den directen Copirprocess auf Metall.

Für den Umdruckprocess, welcher richtige Negative erfordert, werden die Glasmatrizen verwendet. Dieselben werden mit einer schwachen Gummi arabicum-Lösung überzogen (5procentige Lösung), abtropfen gelassen und getrocknet. Hierauf wird mit einer Nadel oder einem Messer die dünnschichtige Randlinie als Grenze des Bildes in die Schicht eingerissen, welche beim fertig geätzten Cliché die übliche schwarze Randlinie für den Abdruck liefert. Für directe Copirung auf Kupfer (amerikanisches Kupferemailverfahren) oder auf Zink (z. B. Chromeiweiss-Verfahren) müssen die Negative in der bekannten Weise abgezogen werden, s. Seite 305 (Hautnegative), während für Umdruck die Glasnegative lackirt werden; bei Hautnegativen kann das Einreissen der transparenten Linie erst nach dem Abziehen erfolgen.

Wir wollen nun auch die Bedingungen, welche für das Gelingen von Rasternegativen erforderlich sind, einer Analyse unterziehen.

IV. Beschaffenheit des Rasters.

An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt sind Glasraster von Meisenbach (München), Gaillard (Berlin) und Levy (Amerika), Papierraster von Türke (München), Talbot (Berlin) und Kloth (Stuttgart) vorhanden und man kann mit allen bei guter Behandlung schöne Autotypien erzielen. Am leichtesten und sichersten jedoch kommt man mit Levy's Raster zum Ziele, wovon an der genannten Anstalt dreierlei Gattungen vorhanden sind, sämmtlich von Herrn Hemsath in Frankfurt a. M. (Kaiserbau) bezogen. Der Levy'sche Kreuzraster besteht aus zwei unter rechtem Winkel sich kreuzenden Linienplatten, welche mit Canadabalsam fest verkittet sind[1]) (s. Fig. 123). Man benöthigt, je nach der Art der ver-

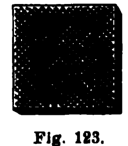


Fig. 123.

1) Der Levy-Raster wird durch Liniiren einer mit Harzätzgrund überzogenen Glasplatte und Einsätzen der blossgelegten Glasstellen (Linien) mittels Flussäure er-

langten Arbeiten, in der That verschiedene Raster von verschiedener Feinheit, und zwar verwenden wir:

a) Einen Kreuzraster „von 150 Linien auf den englischen Zoll", welcher bei genauer mikroskopischer Messung 58,8 Linien auf 1 cm hatte. Es ist dies der feinste Raster, welchen man bei feinen Arbeiten anzuwenden pflegt; er taugt wohl nur mehr für die directe Copirung auf Metall und ist kaum brauchbar für Umdruck von Chromgelatinepapier auf Metall oder Stein.

b) Levy's Kreuzraster „von 133 Linien pro englischen Zoll" oder — wie eine mikrometrische Messung ergab — 54 Linien auf 1 cm.

Derselbe gibt auch noch sehr feine Autotypien auf Kupfer und Zink und dürfte der allgemein verwendbarste für amerikanischen Emailprocess sein. Er eignet sich hauptsächlich für directes Copiren auf Metall, ist dagegen sehr schwer für Umdruck auf Stein (mittels Chromatgelatinepapieres) zu verwenden. Autotypien mit diesem Raster entsprechen den feinen Durchschnittsautotypien bester Qualität; sie sind für Originale von gewöhnlicher Detailzeichnung vollkommen ausreichend und leichter zu ätzen und zu drucken als der feinste Raster (a), welcher die höchste Feinheit und Detailreichthum liefert, aber auch das glätteste Papier und sorgfältigsten Druck verlangt.

c) Levy's Kreuzraster „von 120 Linien pro englischen Zoll" oder 47 Linien auf 1 cm ist ein Raster, welcher noch vor wenig Jahren als der möglichst feinste für Autotypien galt; er ist in der That der feinste, welcher sich ohne Schwierigkeit mittels des Umdruckverfahrens auf Zink oder Stein umdrucken und auch zur Photolithographie verwenden lässt. Bei grösseren Bildern wird dieser Raster vortreffliche Dienste leisten, umsomehr als man die Autotypieclichés bei seiner Anwendung tiefer ätzen und leichter drucken kann als mit feineren Rastern. — Der Anfänger soll seine Arbeiten stets mit diesem Raster beginnen.

Mikroskopische Untersuchung der Levy'schen Kreuzraster.

Unter dem Mikroskope erweisen sich die undurchsichtigen schwarzen Linien des amerikanischen Levy'schen Kreuzrasters als scharf begrenzt. Die durchsichtigen Linien sind stets breiter als die undurchsichtigen, wie die Mikrometermessungen lehren:

a) Beim feinsten Levy-Raster (150 Linien pro Zoll oder 59 Linien pro 1 cm) waren die Zwischenräume zwischen schwarzen und durch-

---

zeugt. Die vertieft geätzte Lineatur wird mit schwarzer Farbe ausgefüllt, die Oberfläche überpolirt, wobei eine äusserst scharfe, präcise Lineatur resultirt.

sichtigen Linien nicht gleich gross. Die mikrometrische Untersuchung ergab, dass die durchsichtigen Linien 0,10 mm breit, die schwarzen Linien 0,07 mm breit waren, was einem Verhältnisse von circa 4:3 entspricht.

b) Beim mittleren Levy-Raster (133 Linien pro Zoll oder 54 Linien pro 1 cm) waren die durchsichtigen Linien 0,10 mm und die schwarzen Linien 0,085 mm breit, d. i. ein Verhältniss von 5:4.

c) Auch der gröbere Levy-Raster (120 Linien pro Zoll oder 47 auf 1 cm) war nicht symmetrisch, sondern die durchsichtigen Linien waren breiter als die schwarzen; erstere zeigten eine Breite von 0,12 mm, die letzteren (schwarzen Linien) aber nur von 0,09 mm, d. i. ein Verhältniss von 4:3.

V. Abstand der Rasterplatte von der empfindlichen Platte.

Es kann als eine bekannte Thatsache gelten, dass der Raster um so präciser sich auf dem photographischen Negative abbildet, je näher er sich der empfindlichen Schicht befindet. Es ist unmittelbar einzusehen, dass der Raster bei vollkommener Berührung mit der empfindlichen Schicht sich scharf eincopiren müsste und die unbedingt erforderliche Entstehung grösserer und kleinerer schwarzer Punkte in Licht und Schatten nicht erfolgen könnte, da der Raster sich wie ein geschlossenes Gitter über das Bild legen würde. Je weiter der Raster entfernt ist, desto mehr werden sich die Lichtbüschel in den hellen Bildstellen seitlich verbreiten können und der Raster wird sich nicht mehr gitterförmig über das ganze Bild abbilden, sondern die Lichtpunkte werden unter Umständen so verbreitert ercheinen, dass sie seitlich zusammenfliessen.

Man kann durch Aenderung des Rasterabstandes von der empfindlichen Platte mannigfache Effecte in der angedeuteten Richtung erzielen. Um die an und für sich complicirten Vorgänge jedoch klarer zu machen, wollen wir weiter unten constante Rasterabstände besprechen. Auch für die Praxis empfiehlt es sich, wenigstens für den Anfang, die Beibehaltung constanter Abstände, sobald man einmal günstige mittlere Abstände ermittelt hat.

Levy nimmt bei der Fabrikation seiner Raster schon in der Wahl der Dicke der zusammengekitteten Glasplatten hierauf Rücksicht, indem er dieselben verschieden dick wählt, je nach der Feinheit der Raster; wenigstens sind bei den von mir untersuchten Levy-Rastern die groben (120 Linien pro Zoll) auf 3 mm dickem Glase, die mittleren (133 Linien pro Zoll) auf 2 mm dickem Glase, und die feinsten (155 Linien pro Zoll) auf 1,8 bis 1,9 mm dickem Glase aufgetragen. Wie man sieht, werden die Rasterabstände um so grösser, je gröber der Raster ist. Legt man

diese Raster in die Rastercassetten[1]) ein, so ruhen sie auf einem sehr dünnen Silberblech, welches die Rasterplatten von der dahinter gelegten empfindlichen nassen Collodionplatte trennt. Der wirkliche Abstand des Rasters von der empfindlichen Platte ist somit gleich der Rasterplattendicke und der Dicke des Silberbleches, und diese Einrichtung kann constant benützt werden, da durch die verschieden dicken Rasterglasplatten die Abstände entsprechend regulirt werden. Bei Anfangsversuchen kommt man wenigstens mit dieser Regel aus.

Eür normale Bilder ist der Abstand des Rasters, welcher durch die Glasdicke des letzteren bedingt ist, beizubehalten. Für sehr flaue Vorlagen, mit wenig Licht- und Schattencontrasten, ist der Abstand zu vergrössern, z. B. durch Einlage eines Cartonstreifens von $^2/_8$ mm (sogen. vierfacher Carton). Dies erreicht man bei Anwendung von gröberen Rastern durch Einlage eines Stückchens sogen. vierfachen Cartons an den vier Ecken der Cassette. Für Tuschzeichnungen genügt ein Carton von halber Stärke ($^1/_8$ mm dick).

Entfernt man den Raster allzuweit, so breiten sich die hellen, durch Rasterpunkte fallenden Lichtbüschel allzusehr aus und geben viel zu grosse Punkte.

Bis zu einem gewissen Grade lässt sich jedoch die Vergrösserung des Rasterabstandes dadurch ersetzen, dass man die Helligkeit (Blendengrösse) der Objective stark vermehrt (s. Wahl der Objective).

VI. Wahl der Objective für Rasteraufnahmen.

Zahlreiche Versuche mit verschiedenen Objectiven haben ergeben, dass die Brennweite derselben nicht unter 40 cm liegen soll. Am besten arbeitet man mit Objectiven von 60 cm Focus; obschon sich auch mit 80 cm Focus gute Erfolge erzielen lassen, erscheint es dennoch zum Mindesten überflüssig, sich so grosser und kostspieliger Objective zu bedienen, da solche mit 60 cm Focus vollkommen entsprechend und auch schon ziemlich kostspielig sind.

Die besten Erfolge wurden bei unseren Versuchen erzielt mit: Zeiss-Anastigmat *f*/9; Steinheil-Orthostigmat *f*/10[2]); Goerz-Doppelanastigmat *f*/11, besser noch scheint für diesen Zweck *f*/7,7[3]).

---

1) In vorzüglicher Qualität vom Kunsttischler Wanaus in Wien (VI., Kanalgasse) hergestellt.

2) Bezogen von der neuen Filiale von Dr. Steinheil's optischem Institute in Paris, Rue St. Cécile, 13.

3) Bei letzterem empfiehlt es sich, mit jener Blende scharf einzustellen, mit welcher man photographirt, was bei den relativ grossen Blendenöffnungen, deren man sich bei Rasteraufnahmen bedient, leicht möglich ist.

Für lineare Strichreproductionen ist der Goerz'sche Reproductions-Doppelanastigmat f/11 sehr verwendbar, wegen des ausgedehnt scharfen Bildfeldes. Bei Rasteraufnahmen, wo es sich um kein sehr grosses, aber unter Umständen sehr helles und scharfes Bildfeld von kleinem Gesichtsfeldwinkel handelt, geben der Zeiss-Anastigmat f/9 und der Steinheil'sche Orthostigmat f/10, sowie der Goerz'sche Doppelanastigmat f/7,7 einen grösseren Spielraum bei der so enorm wichtigen Variation der grossen Blendenöffnung an, weshalb ich diese Objective mit relativ grösserer Oeffnung vorziehe. Die Glasmasse der Goerz'schen Doppelanastigmate ist nach unseren Proben etwas weniger lichtdurchlässig als die Zeiss'schen oder Steinheil'schen oben genannten Objective.

Man reicht, aus weiter unten anzuführenden Gründen, mit der relativen Oeffnung f/9 oder f/10 vollkommen aus; sind aber die Objective von zu kleiner relativer Oeffnung, wie dies bei dem für lineare Reproductionen bestimmten Objective der Fall ist, so eignen sich dieselben nicht für Rasteraufnahmen, weil gewisse Lichteffecte beim Autotypieverfahren, namentlich beim amerikanischen Kupferemailverfahren, an die Verwendung grosser Blendenöffnungen gebunden sind.

Die Objective für Rasteraufnahmen sollen keine Irisblenden, sondern Schiebeblenden haben. Es kommen nämlich für unsere Specialzwecke nicht nur runde, sondern auch verschieden geformte viereckige oder Schlitzblenden etc. in Anwendung, welche sich sehr leicht als Schiebeblende einsetzen und wechseln lassen; auch Doppelexpositionen mit kleiner und darauffolgend mit grosser Blende, also Blendenwechsel während der Exposition, lassen sich mit Schiebeblenden leichter durchführen.

An den Blenden soll das Verhältniss vom Objectivfocus zum Blendendurchmesser eingravirt sein, sowie die entsprechenden relativen Expositionszeiten, am besten nach französischem System, d. i. f/10 = 1 gesetzt.

Es muss eine reiche Auswahl von runden Blenden vorhanden sein, nämlich f/10 (oder f/9), ferner f/11, f/12, f/14, f/16; von da ab können die Blenden in den üblichen grösseren Intervallen folgen.

Ausser den runden Blenden sollen noch quadratische und anders geformte Blenden vorhanden sein[1]).

Hierbei ist angenommen, dass die Blendenführung gerade nach oben gerichtet ist und dass die Lineatur des Rasters diagonal läuft. Die quadratischen Blenden sind in die grösste Blende (f/9 oder f/10) einzuschreiben, ferner in die Blende f/12 und f/14, eventuell mit f/15; die

1) In neuester Zeit liess Levy in Philadelphia für Rasteraufnahmen besonders geformte Irisblenden patentiren, welche nicht nur runde, sondern auch viereckige Oeffnungen zu bilden vermögen.

entsprechende Expositionszeit soll darauf markirt sein. Dasselbe gilt von den häufig empfohlenen Schlitzblenden.

Solche Objective mit speciell für Rasteraufnahmen eingerichteten Blendensystemen erzeugt Zeiss in Jena (zum Anastigmat $f/9$, welcher aus fünf Linsen besteht), sowie die Pariser Filiale Dr. Steinheil's (Paris, 13 Rue St. Cécile), welcher seine Orthostigmate (aus sechs Linsen bestehend) damit ausrüstet.

VII. Einfluss der Grösse der Blende oder der relativen Oeffnung des Objectivs auf den Charakter des Rasternegativs.

Der Einfachheit halber wollen wir zuerst keisrunde Blenden ins Auge fassen und den Einfluss der Grösse derselben auf den Charakter des Rasternegativs analysiren.

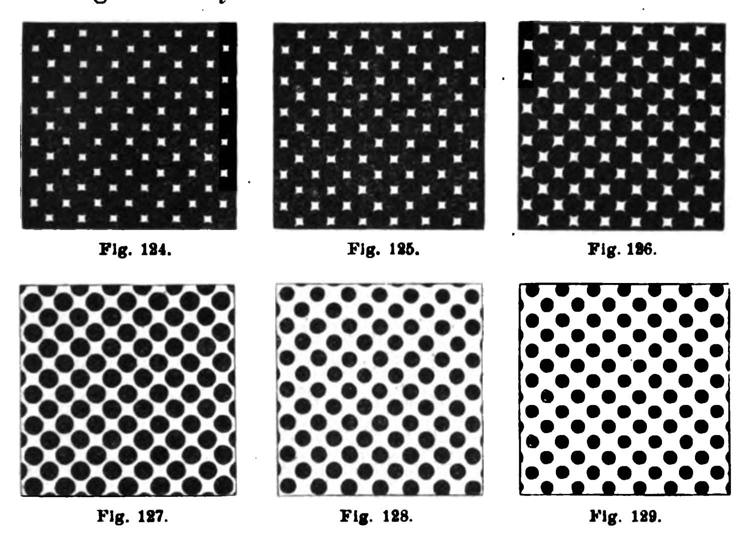


Fig. 124. Fig. 125. Fig. 126.

Fig. 127. Fig. 128. Fig. 129.

Stellt man Rasternegative mittels sehr klein abgeblendeter Objective her, so bildet sich auf dem Negativ der Raster scharf und deutlich ab; dabei zeigt sich in der Grösse der Punkte, welche die durch die Rasteröffnungen fallenden Lichtbüschel auf der empfindlichen Platte erzeugen, wenig Unterschied. Es sind wohl am Negativ (in der Durchsicht betrachtet) die undurchsichtigen Punkte im Schatten etwas kleiner als im hellen Lichte, jedoch dominirt stets ein durchsichtiges Liniennetz am Negativ, welches sich, gleichsam wie ein transparentes Gitter. über das gesammte Bild legt und Licht- und Schattenpartien umfasst. Demzufolge wird im positiven Abdrucke sich ein schwarzes Gitter über das Bild legen. Die unmittelbare Folge davon ist, dass im Abdrucke die „Weissen“ tonig und grau erscheinen und auch in den

„Schwärzen“ die Contraste fehlen. — Die Beobachtung eines Rasternegativs, welches derartig mit kleinen Blenden hergestellt ist, zeigt zwischen hellstem Licht (Weiss im Original) und dunklem Schatten die in Fig. 124 bis 129 dargestellte Form der Rasternegative. Diese Figur ist durch mikrophotographische Vergrösserung eines solchen Rasternegatives an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie hergestellt worden, und es stellen die weissen Punkte die transparenten Stellen des Negatives dar.

Arbeitet man bei der Herstellung von Rasternegativen mit entsprechend grossen Blenden, so werden die transparenten Stellen in den Weissen des Originals kleiner, die undurchsichtigen Punkte verbreitern sich, bis sie ineinander fliessen und es werden die transparenten Stellen bei steigender Lichtwirkung immer kleiner; es sind kleine Vierecke, welche sich im hellen Lichte punktförmig verkleinern (s. Fig. 124 bis 126). Diese durchsichtigen Punkte des Negatives erscheinen dann als feine, schwache Punkte im positiven Halbtonabdrucke und äussern sich als sehr zarter Ton in den höchsten Lichtern, während die Halbtöne weit grössere, schwarze Punkte aufweisen und die tiefen Schatten ein schwarzes, breites Netz mit feinen weissen Punkten durchsetzt zeigen.

Im richtigen Rasternegativ finden sich daher vom hellsten Weiss bis in den tiefen Schatten alle Grössen von Punkten, welche in Fig. 124 bis 129 abgebildet sind (die weissen Punkte entsprechen, wie erwähnt, den transparenten Stellen im Negativ bei durchfallendem Lichte). Rasternegative, welche mit sehr kleinen Blendenöffnungen aufgenommen sind, geben höchstens Punkt- und Netzbildungen von Fig. 128 bis 129; es mangelt also der Effect von hellem Weiss im positiven Halbton-Clichéabdrucke.

Bei richtigen Rasternegativen erscheinen in den hellsten Lichtern (weisse Stellen des Originals) und im hellen Halbton die Punkte in der Form von 124 bis 126 (beim Betrachten des Negatives in der Durchsicht); in den Schatten nehmen dieselben die Form von 127 bis 129 an [1]). Bei Rasternegativen, welche mit verhältnissmässig zu grossen Blendenöffnungen hergestellt wurden, walten die Punkte 124 bis 126 vor, die Schatten bleiben glasig, indem die Punkte 127 bis 129 fehlen, d. h. die fertigen Drucke erhalten schwere, klecksige Schatten.

Daraus ergibt sich unmittelbar die Consequenz, dass man nach flauen, weich schattirten Originalen die Rasternegative mit grösseren

1) Die Punkte in den Schatten (128 bis 129) sind stets weniger scharf als jene in den Lichtern; nur bei sehr kräftiger Verstärkung nehmen sie schärfere Contouren an, weil die verwaschenen Ränder vollkommene Deckung erlangen.



Blendenöffnungen herzustellen hat, wogegen man contrastreiche, hartschattirte Originale mit kleineren Blendenöffnungen zu photographiren hat.

Die richtige Blendung für den feinen Levy'schen Raster von 130 Linien pro Zoll und einem möglichst geringen praktisch durchführbaren Abstande desselben von der empfindlichen Platte (s. Seite 318) beträgt durchschnittlich *f*/14. In extremen Fällen, wenn man die Lichter stark decken will, wendet man eine Blendung *f*/9 an; andererseits, wenn die Schatten zu leer sind und man in dieselben eine Rasterzeichnung hineinbringen und die Schatten auf Kosten der Lichter besser herausheben will, blendet man auf *f*/15 bis *f*/20 ab. Bei *f*/25 dominirt in den Lichtern am Negativ schon ein transparentes Gitter, welches als schwarzes Netz sich über die Weissen des Abdruckes legt und ungefähr jenen Anblick gewährt, als ob man ein schwarzes Netz (Canevas oder dergleichen) über ein Halbtonbild gelegt hätte, während correcte Autotypieaufnahmen in den Weissen nur feine schwarze Punkte zeigen, das schwarze Netz aber nur im Halbton oder im gedämpften Schatten auftritt.

Bei gröberen Rastern (z. B. 120 Linien pro Zoll) nimmt man etwas grössere, bei den feinsten Rastern etwas kleinere Blenden.

VIII. Mikrometrische Untersuchung der Punktgrösse in Licht und Schatten bei Rasternegativen, welche mit runden Blendenöffnungen aufgenommen sind.

Das allgemeine Aussehen von Rasternegativen unterm Mikroskop, welche mit runden Blendenöffnungen aufgenommen sind, wurde bereits oben abgebildet (ungefähr 20fache Vergrösserung).

Es ist jedoch von grossem Werthe für die weitere Beurtheilung des Rasterprocesses, die Punktdimensionen in ihrem Zusammenhange mit der Feinheit des Rasters, seines Abstandes von der empfindlichen Platte, der relativen Blendengrösse mittels mikrometrischer Messungen sicherzustellen. Ich unterzog mich dieser Aufgabe bei einer grossen Anzahl von Negativen und will in Nachfolgendem nur einige specielle Fälle mittheilen, weil wir sie zur weiteren Entwickelung der Theorie dieses Verfahrens benutzen müssen.

1. Objectiv von 60 cm Focus. — Raster = 54 Linien pro 1 cm; die Seite eines durchsichtigen Quadrates im Raster ist = 0,10, jene eines undurchsichtigen Rasterstriches = 0,085 mm breit. — Abstand des Rasters von der empfindlichen Platte = 2,1 mm, Brennweite = 60 cm. — Die Photographie wurde in gleicher Grösse hergestellt, also war der Cameraauszug = 120 cm. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht:

a) Mit der Blende $f/12$, d. i. Blendendurchmesser = 5 cm[1]). — Durchmesser eines undurchsichtigen Punktes im Rasternegativ **in den Lichtern** (d. i. Querschnitt des Lichtkegels mit der Platte) = 0,155 mm, im Schatten = 0,065 mm.

b) Blendendurchmesser = 3,3 cm ($f/18$), Durchmesser des undurchsichtigen Punktes in den Lichtern des Rasternegativs = 0,14 mm, im Schatten 0,057 mm.

c) Blendendurchmesser = 2,5 cm ($f/24$). Durchmesser des undurchsichtigen Punktes in den Lichtern des Rasternegativs = 0,116 mm, im Schatten 0,064 mm.

2. Objectiv von 40 cm Focus, Raster 59 Linien pro 1 cm; die Seite eines durchsichtigen Rasterquadrates ist = 0,10 mm; Seite eines undurchsichtigen Rasterquadrates = 0,07 mm; Cameraauszug = 80 cm (Reproduction in gleicher Grösse); Distanz des Rasters von der Platte = 2 mm; Blende $f/18$, d. i. = 2,2 cm; Durchmesser eines undurchsichtigen Punktes am Rasternegativ (entsprechend dem Querschnitte des Lichtkegels) in den Lichtern = 0,150 mm, im Schatten = 0,060 mm.

Bei einer Blendengrösse von ca. $f/11$ verschwimmen die undurchsichtigen Punkte im Rasternegativ (d. i. die kegelförmigen Lichtbüschel fliessen ineinander über [s. Fig. 124 und 125]) zu Linien, so dass nur transparente Punkte übrig bleiben. Die Grenze für unsere Specialfälle mit runden Blenden etc. liegt bei $f/13$ bis $f/14$.

Diese Grenze, bei welcher die Punkte (helle Lichtkegel) ineinander fliessen, ist variabel und wegen Nebenerscheinungen nicht mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen. $f/11$ ist im Durchschnitte die Grenze der Objectivöffnung, bei welcher bei Rastern (54 und 59 Linien pro 1 cm) dies eintritt.

Die kleinen Abweichungen, welche von der eben aufgestellten Regel eintreten, sind durch die Tendenz der hellen Bildstellen (Punkte, Scheibchen, Linien), **sich seitlich zu verbreitern**, verursacht, nämlich: 1. durch die Beugung des Lichtes an den Rasterlineaturen; 2. durch seitliche Extension des physikalisch sich entwickelnden photographischen Bildes[2]); 3. durch die sogenannte Molecular-Irradiation, zufolge welcher hell beleuchtete opake Jodsilberschichten gewissermassen wie hell beleuchtete Punkte sich äussern, welche nach allen Seiten (somit auch

---

1) Bei diesen Messungen wäre eigentlich die wahre **wirksame** Blendenöffnung anstatt des direct gemessenen Blendendurchmessers einzusetzen (vergl. **Eder's** Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. I, 2. Abth., Seite 209). Der Fehler, welcher durch Vernachlässigung dieser Verhältnisse entsteht, ist jedoch für unsere Beobachtungen ohne Bedeutung.

2) S. **Eder's** Ausführliches Handbuch der Photographie, 1. Aufl., II. Bd. S. 55.

seitlich) diffuses Licht weiter strahlen, welches sehr schwach ist, aber bei relativ intensiven Lichteffecten einen immerhin noch nachweislichen Eindruck macht.

IX. Rückschlüsse aus den vorhergehenden Beobachtungen auf die Natur des Rasterbildes.

Zu Beginn der Photographie mittels vorgeschalteten Rasters suchte man den Grund des Phänomens, dass in Rasternegativen verschiedene Punktgrössen in Licht und Schatten bei Anwendung ein und desselben Rasters vorkommen, durch Beugungserscheinungen zu erklären.

Würde es sich aber bei den verschiedenen Rastererscheinungen nur um Beugungserscheinungen in den hellen Lichtern handeln, so könnte man vielleicht die Abhängigkeit der Punktgrösse wohl von der relativen Blendengrösse zur Noth erklären, niemals aber den Umstand, dass die Blendenform von entscheidendem Einflusse auf die Form der Rasterpunkte (Lichtbüschel) ist.

Nun ist aber in neuerer Zeit allgemein sichergestellt worden[1]), dass z. B. drei- oder viereckige Blenden etc. den Punkten dieselbe Grundform ertheilen, d. h. die schwarzen Punkte im Rasternegativ haben annähernd[2]) die Form der Blendenöffnung. Demzufolge gelangte man zur Annahme, das Rasternegativ entsteht dadurch, dass der vor der lichtempfindlichen Platte befindliche Kreuzraster wie ein System von kleinen Lochcameras wirkt.

Meine Experimente zeigen, dass diese Annahme insoferne richtig ist, als das helle Bild der Blendenöffnung durch den Raster auf die photographische Platte projicirt wird, was jedoch einer präciseren Untersuchung bedarf. Nach den sonst für Lochcamera-Aufnahmen allgemein giltigen Anschauungen wächst das Camerabild proportional mit der Dimension des Originals, d. h. eine Scheibe, welche doppelt so gross als eine andere ist, wird ein doppelt so grosses Camerabild geben[3]).

Zufolge dessen würde man folgern, dass eine Verdoppelung des Blendendurchmessers (unter sonst gleichen Verhältnissen) eine Verdoppelung des Durchmessers der undurchsichtigen Punkte im Rasternegative zur Folge haben muss; dies ist jedoch nicht der Fall, sondern (wie meine Messungen zeigen) es wachsen die Raster-

1) S. Dr. E. Albert, Photographische Correspondenz. 1894. Seite 525, Sachers ibid., Seite 560.

2) Die genaue Form der Rasterpunkte ergibt sich aus der Projection der hellen Blendenöffnung durch den Raster auf die empfindliche Platte, was Weissenberger constructiv ausführt (Phot. Corresp. 1896. S. 1).

3) Natürlich, wenn die Abstände von Original, Camera und empfindlicher Platte constant bleiben.

punkte in viel geringerem Verhältnisse, nämlich wie 3:4; diese Thatsache ist für die praktische Autotypie von praktischen Consequenzen, denn die Kunst, gute Rastermatrizen herzustellen, besteht eben in der zielbewussten Variation der Matrizenpunkte.

Die erwähnten Lochcameraregeln verlaufen nämlich nur dann in der geschilderten Weise, wenn der Lochdurchmesser gegenüber dem Lochabstande von der empfindlichen Platte verschwindend klein ist, wie dies stets bei Landschaftsaufnahmen mittels einer Lochcamera der Fall ist.

Bei Rasteraufnahmen gelten auch die Gesetze für Lochcamerabilder, jedoch in einer dem speciellen Falle angepassten, speciellen Form.

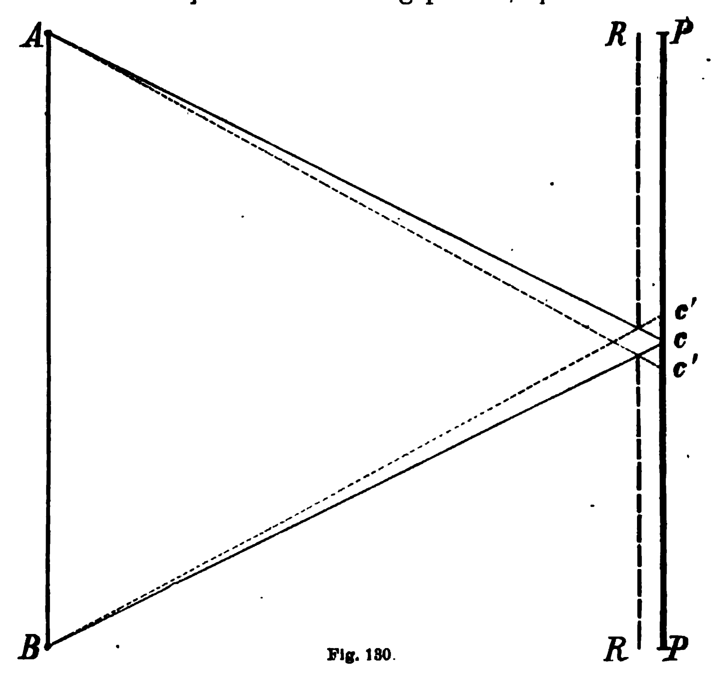


Fig. 130.

Das Lochsystem der Rasterplatte ist jedoch der empfindlichen Platte sehr stark genähert und ist relativ von so bedeutender Grösse der Lochöffnung, dass centrale Lichtkegel und gekreuzte Halbschattenkegel dieselben passiren und auf die photographische Platte gelangen.

Nach meiner Anschauung wird die Blendenöffnung mit Hilfe des Lochcamerasystems der Rasterplatte auf der Platte zufolge des in Fig. 130 skizzirten Strahlenganges abgebildet.

Es sei in Fig. 130 *AB* der Blendendurchmesser, *PP* die sensible Platte, *RR* der Raster. Es wird ein conisches, helles Lichtbüschel *ABc* bei entsprechend grossen Blendenöffnungen durch den Raster, welcher sich in sehr kleinem Abstande nächst der empfindlichen Platte befindet,

direct auf die empfindliche Platte fallen, dagegen werden allmählich gegen den Rand zu schwächer werdende Halbschattenbüschel Ac'' und Bc', welche sich vor dem Rasterloche kreuzen, den Punkt verbreitern. Diese Halbschattenbüschel werden umsomehr sich am Negativbild ausbreiten, je greller das Licht oder je länger die Exposition ist, wobei die Beugungserscheinungen nur eine secundäre Rolle spielen. Wird der Blendendurchmesser verkleinert (s. Fig. 131), so bildet sich bei Blende ab gleichfalls ein Halbschattenbüschel mit gekreuzten Randstrahlen, jedoch rückt der Kreuzungspunkt weiter gegen die Blendenöffnung vor; demzufolge kann der Durchmesser des Punktbildes nicht proportional dem Blendendurchmesser sich verändern, wie aus der geometrischen Construction unmittelbar ersichtlich ist. Die Halbschattenbüschel werden

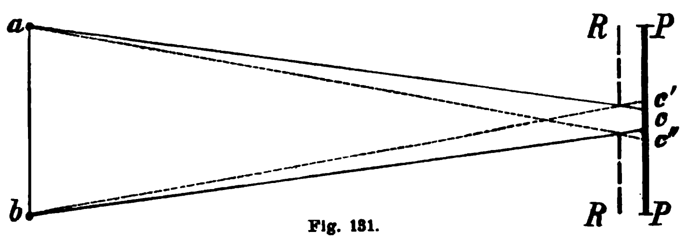


Fig. 131.

bei weiterer Verringerung der Blende so verkleinert, dass sie schliesslich mit dem centralen Strahlenbüschel fast zusammenfallen, wie Fig. 132 zeigt, und in letzterem Falle ist unmittelbar verständlich, warum die

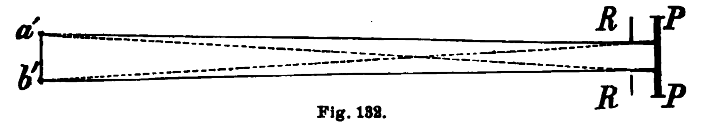


Fig. 132.

Rasterpunkte im Licht und Schatten sich sehr wenig ändern und unmöglich der Grundbedingung guter Rasternegative (welche oben dargethan wurde) entsprechen können.

Diese Anschauung findet ihre vollkommene Bestätigung in der Abhängigkeit der Rasterpunktgrösse am Negativ bei Verringerung der Brennweite des Objectivs oder der variablen Rasterphänomene bei Reproductionen in gleicher Grösse, resp. bei Verkleinerung der Originale.

X. Bestätigung der Richtigkeit der dargethanen Anschauungen über die physikalischen Vorgänge bei der Herstellung von Rasternegativen durch mathematische Controle.

Aus meinen mikrometrischen Bestimmungen aller ausschlaggebenden Dimensionen und der geometrischen Constructionen des Strahlenganges lassen sich durch Berechnung die Dimensionen der Rasterpunkte an

Negativen mathematisch vorausbestimmen. welche mit den thatsächlichen Beobachtungen vollkommen übereinstimmen.

Es nahm sich Herr Prof. Fr. Daurer die Mühe, die Punktgrösse an Rasternegativen nach obigen Voraussetzungen zu berechnen und die Resultate mit den von mir direct gemessenen Dimensionen zu vergleichen:

In Fig. 133 sind zweierlei Rasteröffnungen angenommen, nämlich unendlich kleine, d. i. punktförmige Oeffnungen. Stellt z. B. MN (Fig. 133)

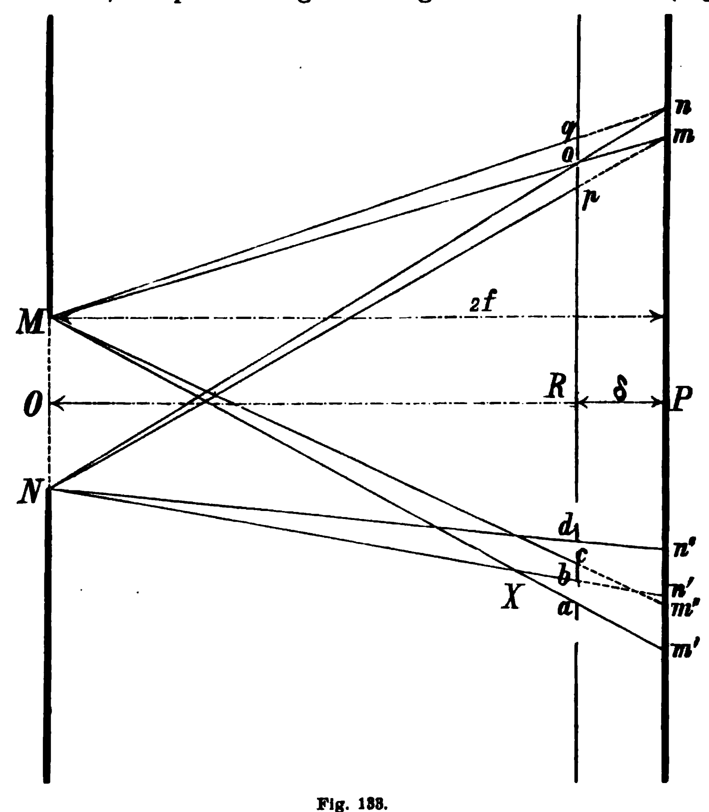


Fig. 133.

die Blendenöffnung, R den Raster, P die lichtempfindliche Platte und o eine geradezu punktförmige Oeffnung im Raster vor, so erinnern wir uns, dass jener Theil des vor der Camera befindlichen Objectes, der vom Objectiv an der Stelle mn abgebildet wird, Licht nach sämmtlichen Punkten von MN sendet, und dass dasselbe von hier aus gegen mn hin gebrochen wird. Jeder Punkt der Blendenöffnung wird aber nur einen einzigen Strahl nach o senden können, also z. B. m nur von M Licht empfangen, während alle anderen gegen m gerichteten

Strahlen zwischen o und p aufgefangen werden. Aehnlich ist es rings um o bis zur oberen Grenze q. Aus der Proportion:

$$mn : MN = mo : oM \text{ oder } mn : MN = PR : OR$$

folgt:
$$mn = \frac{PR}{OR} \cdot MN,$$

also ein dem Blendendurchmesser MN proportionaler Werth.

Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass das Blendenbildchen mn der punktförmig gedachten Oeffnung o entsprechend, unendlich lichtschwach sein muss.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn die in der Praxis obwaltenden, oben geschilderten Verhältnisse eintreten, d. h. dass die Rasteröffnung ab zwar sehr klein (etwa 0,01 qmm), aber immerhin nicht punktförmig ist. Das Licht bildet hinter derselben nicht mehr einen Kegel, sondern einen Kegelstutz. Nur an den Rändern des Blendenbildchens $m'n'$ wird jetzt unwirksame Lichtschwäche herrschen, während gegen dessen Mitte hin die Intensität rasch bis zu jener Stärke zunimmt, wie sie der Beleuchtung durch die volle Blendenöffnung entspricht, und es ist daher zu erwarten, dass sich der Durchmesser $m'n'$ nach der Hervorrufung des latenten Bildes um ein Geringes kleiner zeigen wird, als ihn die Rechnung ergibt. In Verfolgung dieser Erscheinung entwickelt Prof. Daurer Folgendes:

Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke MNX, $m'n'X$ und abX folgt:

$$m'n' : m'X = MN : MX,$$

oder $m'n' : m'X = (MN + m'n') : (MX + m'X)$ . . . 1)

ferner $m'n : m'X = ab : aX$

oder $m'n' : m'X = (m'n' - ab) : (m'X - aX)$ . . . . 2)

mithin $(MN + m'n') : (MX + m'X) = (m'n' - ab) : (m'X - aX)$, oder nach Vertauschung der inneren Glieder:

$$(MN + m'n') : (m'n' - ab) = m'M : m'a.$$

Vergleicht man diese Proportion mit folgender:

$$m'M : m'a = OP : PR,$$

so hat man $(MN + m'n') : (m'n' - ab) = OP : PR$, woraus ganz allgemein folgt:

$$m'n' = \frac{ab \cdot OP + MN \cdot PR}{OR} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

Wir setzen $OP = 2f$ gleich der doppelten Brennweite, $PR = \mathfrak{d}$, und erhalten also:

$$m'n' = \frac{ab \cdot 2f + MN \cdot \mathfrak{d}}{2f - \mathfrak{d}},$$

wobei δ gegenüber $2f$ als Subtrahend noch vernachlässigt und daher einfacher geschrieben werden kann:

$$m'n' = ab + \frac{MN \cdot \delta}{2f} \quad \ldots \ldots \quad 4)$$

Daraus ersieht man Dreierlei: 1. dass die Grösse der Matrizenpunkte von ihrer Lage auf der Platte unabhängig ist; 2. dass ihr Durchmesser gleich der Weite einer Rasteröffnung ist, vermehrt um den Durchmesser mn eines durch eine punktförmige Oeffnung o erzeugten Bildchens, denn es ist $mn = MN \cdot \delta : 2f$, gerade also, als würde die Oeffnung ab auf die Schicht projicirt und in einer Breite $\frac{mn}{2}$ von schwächerem Lichte umsäumt; 3. dass sich $m'n'$ durchaus nicht proportional dem Blendendurchmesser, sondern langsamer ändern kann.

In Nachfolgendem setzte Herr Prof. Daurer meine Messungsresultate (s. o.) in die Rechnung nach seiner Formel 4 ein.

1. Raster 54 Linien pro 1 cm, $ab = 0{,}10$ mm, $bc = 0{,}085$ mm, $\delta = 2{,}1$ mm, $f = 60$ cm.

Blendendurchmesser MN	Durchmesser $m'n'$ des Blendenbildchens beobachtet	berechnet
a) $f:12$	0,155 mm	0,187 mm
b) $f:18$	0,141 mm	0,158 mm
c) $f:24$	0,116 mm [1])	0,144 mm

2. Raster 59 Linien pro 1 cm, $ab = 0{,}10$ mm, $bc = 0{,}07$ mm, $\delta = 2$ mm, $f = 40$ cm;

MN	$m'n'$ beobachtet	berechnet
d) $f:18$	0,150 mm	0,155 mm

Berücksichtigt man die vorerwähnte Lichtschwäche des Bildchensaumes, ferner den Einfluss der Belichtungsdauer, des Entwicklers u. s. w., so muss man die Uebereinstimmung von Beobachtung und Rechnung recht befriedigend finden.

Von einer bestimmten Blendengrösse aufwärts fliessen die Matrizenpunkte, wie erwähnt, ineinander. Ist cd eine unmittelbar neben ab (vergl. Fig. 133) befindliche Rasteröffnung, so findet man auf ähnlichem Wege wie oben als Breite des zur gegenseitigen Deckung kommenden Saumes:

$$m''n' = \frac{MN \cdot \delta}{2f} - bc \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

1) Ergebniss c) bei kurzer Belichtung.

Für den Beginn des Ineinanderfliessens müsste dieser Werth Null sein. Setzt man $\delta = 2{,}1$ mm und $bc = 0{,}085$ mm, so ergibt sich als Bedingung hierfür:

$$\frac{MN \cdot 2{,}1}{2f} = 0{,}085, \text{ also } MN = \frac{I}{12{,}3},$$

was befriedigend mit den thatsächlichen Beobachtungen übereinstimmt.

Betrachtet man den Fall, dass das Ineinanderfliessen der Matrizenpunkte z. B. bei der Blende $f/11$ erfolge und setzt man in Daurer's Formel (s. den Blendendurchmesser) $MN = f/11$, so findet man

$$m''n' = 0{,}01 \text{ mm}$$

als Breite des Saumes, die selbst bei Uebereinanderlagerung der Ränder zweier Nachbarbildchen noch unwirksam sind, so

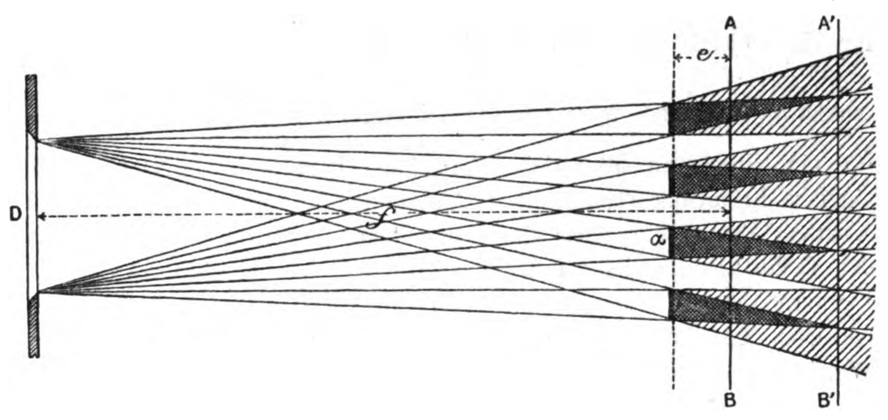


Fig. 134.

dass in diesem Falle ungefähr eine Breite von 0,02 mm von den theoretisch bestimmten Werthen des $m'n'$ in Abzug gebracht werden kann. Bringt man diese Correctur an, so wird die Uebereinstimmung der Ergebnisse von Rechnung und Beobachtung sehr vollkommen.

Die Matrizenpunkte sind somit wirklich die in Fig. 130 skizzirten projicirten Bildchen der Blende, welche sich nach den oben entwickelten Anschauungen vollkommen erklären lassen. Andererseits ergibt sich der Rückschluss, dass die Beugungs- und Irradiationserscheinungen keinen hauptsächlichen, sondern bloss einen nebensächlichen Einfluss auf das Inanderfliessen der Matrizenpunkte und ihrer variablen Dimensionen nehmen, wie aus der Berechnung des unwirksamen Lichtsaumes der Matrizenpunkte hervorgeht.

Ch. Féry[1]) stellte später ganz ähnliche Betrachtungen an und gibt eine instructive Figur, welche den Gang der Lichtstrahlen durch

1) Bull. Soc. franç Phot. 1895. S. 452; aus Comptes rendus.

einen Kreuzraster. sammt den dazu gehörigen Kern- und Halbschatten anschaulich macht. Er spricht die Ansicht aus, dass die Grösse der Halbschatten gleich sein muss der Hälfte jener der Kernschatten und demzufolge auch von den Lichtkegeln, um die besten Endresultate bei der Autotypie zu geben. Féry stellt folgende Gleichung auf (welche auf dasselbe wie die oben von uns gegebene hinauskommt), worin e = dem Abstande des Rasters von der empfindlichen Schicht a = der Dicke der undurchsichtigen Rasterstriche, f = der Bildweite, und D = dem Blendendurchmesser ist; diese Gleichung erfüllt die oben erwähnte Bedingung der Grösse der Schattenkegel:

$$e = \frac{af}{3D};$$

für ein Objectiv mit einer Blende, welche $= \frac{f}{10}$ $\left(\text{d. h. der Durchmesser } d = \frac{f}{10}\right)$ ist, wäre $e = 3a$ (richtiger $3{,}3a$), woraus $e = 0{,}3$ mm für ein Gitter von 50 Strichen pro 1 cm hervorgeht. [Nach unserer eigenen Erfahrung stimmt diese Annahme, dass die Grösse der Halbschatten gleich sein muss der Hälfte jener der Kernschatten und von den Lichtkegeln, nicht mit der Praxis, indem hierbei die Punkte in den Lichtern der Autotypie zu gross werden; zufolge dieser nicht ganz correcten Annahme Féry's werden die mit seiner Formel berechneten Werthe für die Abstände e kleiner als sie der Praxis entsprechen. E.]

XI. Ueber viereckige Blenden zu Rasteraufnahmen.

Die Anwendung von Objectivblenden mit quadratischem oder rechteckigem Ausschnitt zu Zwecken der Herstellung von Rasternegativen bringt gewisse Vortheile mit sich, welche mehrmals geschildert wurden, und zwar am besten von Levy in der amerikanischen Zeitschrift „Paper and Press“ (Januar 1895). Ich überzeugte mich, dass alle Angaben dieses Fachmannes ebenso erschöpfend als zutreffend sind und benutze dessen Illustrationsfiguren an der Hand seiner Ausführungen in Nachfolgendem.

Da es sichergestellt ist, dass die Rasterpunkte am photographischen Negativ annähernd die Form der Blendenöffnung zeigen, so lässt sich im Voraus der Effect variabler Blendenöffnungen bestimmen.

Wir nehmen an, dass der Kreuzraster diagonale Lineaturen zeige; der Raster zeigt dann das Aussehen von Fig. 123 oder — in vergrösserter Zeichnung — von Fig. 135 bis 141, welche eine Serie von Rasteröffnungen zeigt. Der Effect, welchen quadratische Blendenöffnungen auf die Matrizenpunkte hervorbringen werden, variirt mit der

Lage der quadratischen Blendenöffnung, deren Seiten entweder mit den Rasteröffnungen parallel laufen oder sich mit ihnen kreuzen, wie Fig. 136 und 137 darstellt.

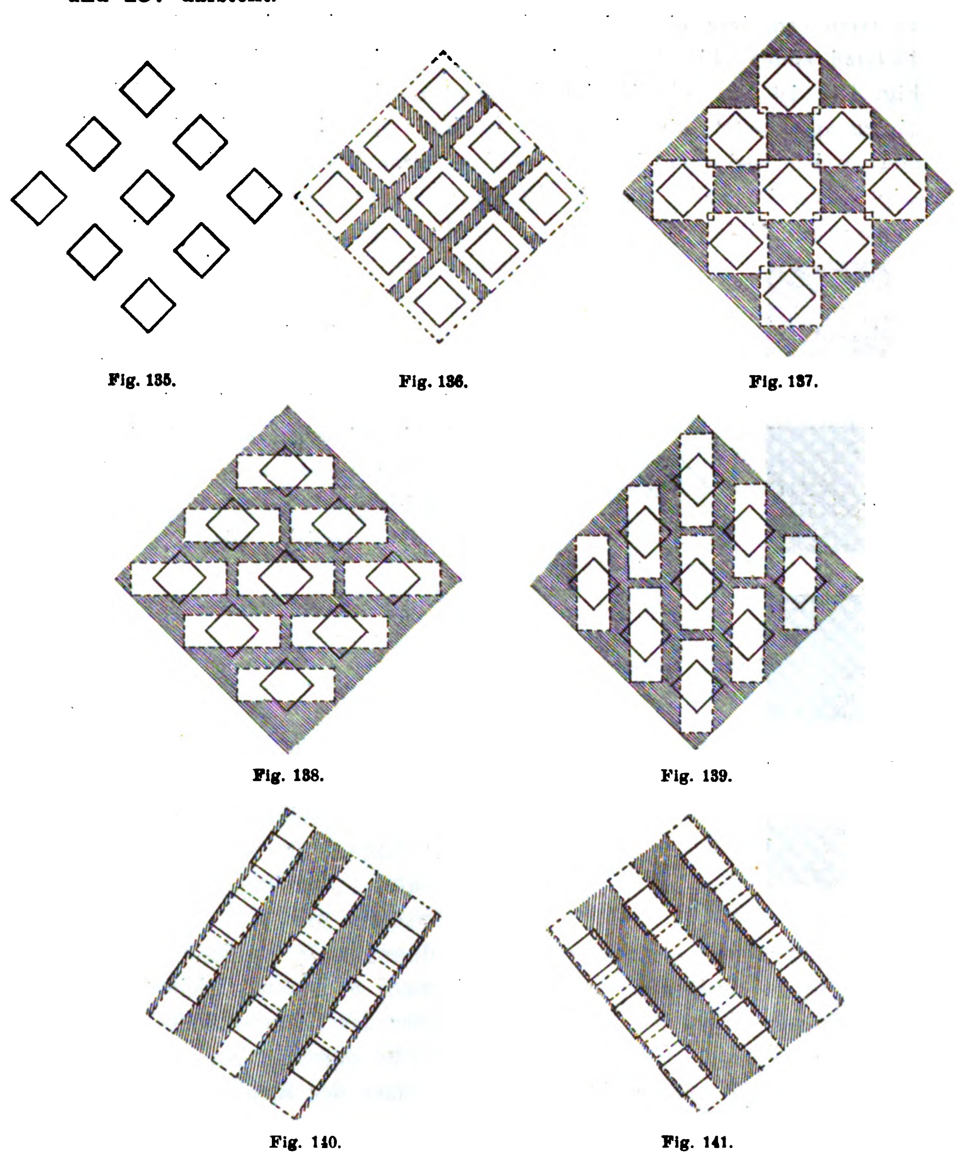


Fig. 135. Fig. 136. Fig. 137.

Fig. 138. Fig. 139.

Fig. 140. Fig. 141.

Nehmen wir zunächst an, dass die Seiten des Blendenquadrates mit den Linien des Rasters parallel laufen, was durch die punktirten Quadrate in Fig. 136 angedeutet ist, während die voll ausgezogenen Quadrate die Lage der Rasteröffnungen andeuten. Der schraffirte Theil

der Figur gibt die Fläche an, welche im fertigen Cliché in den Mitteltönen eines Bildes schwarz drucken würde. [1])

Nimmt man dieselbe quadratische Blendenöffnung, dreht sie aber um 45 Grad, so dass die Seiten mit den Rasterlinien einen Winkel von 45 Grad bilden (Fig. 137), so ist der Effect ein wesentlich anderer. In Fig. 137 ist das Blendenviereck, ebenso wie vorhin, mit punktirten Linien angedeutet; die schraffirten Stellen zeigen jene Stellen im Druckbild, welche schwarz drucken würden. Der Vergleich beider Figuren zeigt, dass im Falle von Fig. 136 das Rasternegativ nur gekreuzte transparente Linien zeigen würde. Im Falle von Fig. 137 würde in der Matrize eine Serie von Punkten erzeugt werden, welche durch das Zusammentreffen der Blendenbilder an den Ecken verursacht wird. Diese Verhältnisse treten in der Praxis wirklich ein, wenn auch die hierbei erzeugten quadratischen Blendenbilder nicht völlig scharf sind. Durch nachfolgende Verstärkung können sie jedoch ziemlich scharf gemacht werden.

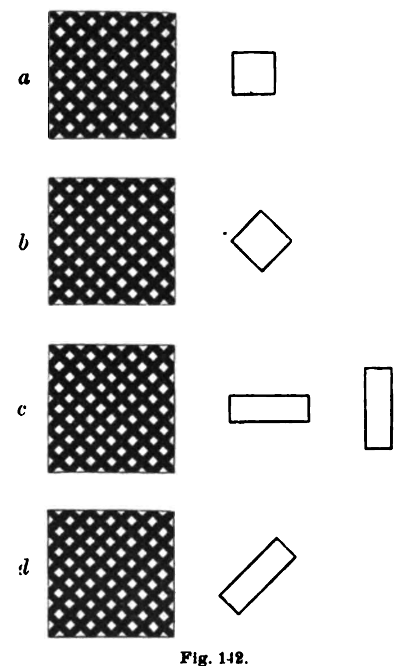


Fig. 142.

Für die Praxis ist die beste Stellung der quadratischen Blende □, wenn dieselbe die diagonalen Rasterlinien ╳ schneidet (s. Fig. 142 a), denn man erhält contrastreichere und in den Schatten besser definirte Autotypien, während die Blendenstellung ◇ mit paralleler Lage der Seiten und der Rasterlineatur ╳ (s. Fig. 142 b) monotonere Schatten gibt.

Benutzen wir rechteckige Blendenöffnungen in Schlitzform, z. B. solche, welche dreimal so lang als breit sind, so kommen gleichfalls die verschiedenen Lagen des Schlitzes gegenüber den Lineaturen des Kreuzrasters in Betracht, wie in Fig. 138 und 139 angezeigt ist.

In Fig. 138 ist der Fall geschildert, dass der Blendenschlitz horizontal gestellt ist (punktirtes Rechteck), was ungefähr den Effect von

1) Um allen Missverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich erwähnt, dass bei diesen Betrachtungen der positive Clichéabdruck in Rede steht; bei den einleitenden Bemerkungen (oben) waren Mikrophotographien von Rasternegativen gegeben worden, aus welchen das Aussehen positiver Abdrücke (mit runden Blendenöffnungen) übrigens leicht gefolgert werden kann.

horizontal geschlichteten Ziegelsteinen macht, während in Fig. 139 der Fall skizzirt ist, welcher eintritt, sobald die längere Seite des Schlitzes vertical steht. In beiden Fällen sind die Seiten des Schlitzes mit der Rasterlineatur gekreuzt.

Wenn jedoch die Schlitzblende so gestellt wird, dass die Längsseite ihre rechteckige Oeffnung parallel mit einer Lineatur des Rasters läuft, so treten Effecte auf, welche von dem vorigen ganz verschieden sind. Dies ist in Fig. 140 und 141 dargestellt. Im fertigen Cliché tritt eine Wirkung hervor, als ob die Linie, welche in der Richtung der kürzeren Rechteckseite des Blendenschlitzes in den hellsten Tönen vollkommen eliminirt wäre.

Es ist somit für normale Fälle in der Praxis die günstigste Stelle der Schlitzblende jene, bei welcher sich die Längsseite der Raster kreuzt, d. h. bei den Diagonalen erster Stellung ╳ soll die Blende horizontal ▭ oder vertical ▯ stehen (s. Fig. 142c); man erhält dann contrastreiche, gute Autotypien, mit in analogen Richtungen in die Länge gezogenen Rasterpunkten, wobei im ersteren Falle im fertigen Drucke die Lichter mit horizontalen schwarzen Strichen ||| durchsetzt sind, während im zweiten Falle horizontale Linien auftreten. Die in Fig. 142d angedeutete Blendenstellung gibt die in Fig. 140 und Fig. 141 gebildeten Effecte.

XII. Praktischer Nutzen der quadratischen Blendenöffnungen bei Rasteraufnahmen.

Mit quadratischen Blendenöffnungen gelingt die Herstellung von Rasternegativen leichter als mit runden; der Grund liegt darin, dass die Ecken der quadratischen Matrizenpunkte (s. oben) in den Lichtern schön zusammenfliessen, wobei der Punkt noch offen bleibt, so dass mit quadratischen Blenden — selbst wenn ihre relative Oeffnung nicht so gross als bei kreisförmigen Blenden sein würde — es leichter ist, modulirte Rasternegative zu erhalten. Noch günstiger wirken unter Umständen quadratische Blenden mit ausgezackten Ecken (s. Fig. 143c).

Ich benutzte insbesondere dreierlei quadratische Blenden, und zwar für mittlere und gröbere Raster.

1. ein Quadrat, eingeschrieben in die Rundblende $f/12$,
2. „ „ „ „ „ „ $f/14$,
3. „ „ „ „ „ „ $f/15$,

für gewöhnlich reicht man mit der Blende $f/12$ aus; bei contrastreichen Originalen benutze ich die Blende $f/14$, in Ausnahmsfällen $f/16$.

Die Blendenquadrate kreuzen sich im Sinne der obigen Ausführung mit den Rasterquadraten.

XIII. Variationen in den Blendenöffnungen.

Die Eigenschaften verschieden geformter Blendenöffnungen mit Bezug auf die damit erzielbaren Rasternegative wurden oben zur Genüge erörtert. Wir geben als Recapitulation in Fig. 143 das Bild a) einer quadratischen, b) und c) einer an den Ecken mit seitlichen Ausschnitten versehenen quadratischen Blende[1]), während d) eine in vier Oeffnungen zerlegte Blendenaperture aufweist. Diese Blenden sind von Levy in Philadelphia (jedoch keineswegs ausschliesslich) angewendet und in der amerikanischen Zeitschrift „Paper and Press" (Februar 1895) sammt einer patentirten neuen Form einer Irisblende, welche diese verschiedenen Aperturen gibt, beschrieben worden. Die Form von Fig. 143c ist aus der schematischen Zeichnung in Fig. 137 abzuleiten, aus welcher hervorgeht, dass vorspringend erweiterte Blendenöffnungen das Zusammenfliessen (Schliessen) der Matrizenpunkte im Rasternegativ begünstigen muss; einige Experimente bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme.

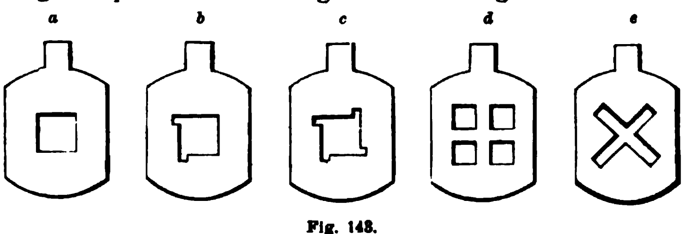


Fig. 143.

Wenn man also das erwünschte Ziel vor Augen hat, wird man bei Anwendung solcher Blenden gute Erfolge erzielen, falls man bei Anwendung der genau quadratischen Blenden mit Schwierigkeiten bei der Punktschliessung zu kämpfen hat, denn diese Blendenform gibt besonders schön die Uebergänge von den Halbschatten zu den Lichtern.

Eine quadratische Blende mit ausgezackten Ecken von Fig. 143c empfehle ich ganz besonders für Rasteraufnahmen; der Anfänger beginne seine Versuche mit einer derartigen Levy'schen Blende. Als normale Blendenform dieser Gattung empfehle ich (bei Anwendung von Anastigmaten, Orthostigmaten oder Doppelanastigmaten von 60 cm Brennweite) eine innere quadratische Oeffnung von 28 mm Seitenlänge (oder einer Diagonale = 39 mm[2]), an deren Ecken im Sinne der Fig. 143c kleine quadratische Ausschnitte von 6 mm Seitenlänge angebracht sind. Eine andere, ähnlich geformte Blende kann mit einem

1) Mitunter bringt man auch die Ausschnitte an zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken des Quadrates an.

2) D. h. es wird ein Quadrat in jenen Kreis eingeschrieben, welcher beiläufig der relativen Blendenöffnung $f/15$ entspricht.

inneren Quadratausschnitt von 34 mm versehen sein, während die an den Ecken angebrachten kleinen Quadrate dieselben Dimensionen, wie im vorigen Falle, haben können.

Die in Fig. 143 e abgebildete Form der Rasteröffnung zeigt rechtwinkelig gekreuzte Schlitze; während ein einzelner Schlitz (s. S. 334) schlechte Resultate gibt, kann man mit gekreuzten Schlitzen gute Rasternegative erzielen. Ueber Kreuzblenden stellten Warnerke[1]) und insbesondere Graf Turati Untersuchungen an. Letzterer empfahl sie warm[2]). Graf Turati unterzieht bei Rasteraufnahmen die Platte zuerst mit einer sehr kleinen runden Blende einer Vorbelichtung, indem man einen weissen Carton vor das Original stellt, jedoch nur bei Vorlagen, in welchen sehr tiefe Schwärzen vorkommen. Die zweite Belichtung wird mit einer mittelgrossen runden Blende gemacht und schliesslich wird mit der Kreuzblende exponirt, welche als „Lichtblende“ nur die hellsten Lichter zeichnet. Die Rasterdistanz muss so gewählt werden, dass die Projectionen des Kreuzes beim Einstellen gerade zusammenwachsen, so dass dieselben als helle Schraffur auf dunklem Grunde — gleichsam wie ein Negativ des Rasters — erscheinen.

XIV. Ueber doppelte Belichtung mit verschiedenen, während der Exposition gewechselten Blenden.

Sehr günstig sind die Erfolge, wenn man einen Theil der Exposition bei Rasteraufnahmen mit Hilfe kleiner Blenden beginnt und den Rest der Belichtung mit einer grossen Blende beendigt. Die grosse Blende verursacht das Schliessen der Matrizenpunkte in den Lichtern, während die kleine Blende präcise Rasterpunkte über das Bild vertheilt. Von den mannigfachen Varianten will ich nur erwähnen, dass man mit kleinen quadratischen Blenden z. B. zwei Drittel der Belichtungszeit beginnt, dann mit einer grossen runden Blende mit ein Drittel der Belichtungszeit endigt; oder man benutzt nur Rundblende, und zwar eine kleine *f*/30 oder *f*/50, mit welcher man zwei Drittel der Expositionszeit und mit *f*/13 ein Drittel der Expositionszeit belichtet, d. i. beispielsweise 4 Minuten mit der kleinen und 2 Minuten mit der grossen oder dergl. Dieser Arbeitsmodus steht in der Praxis häufig in Gebrauch; bei manchen Originalen dagegen bewährt sich eine längere Belichtung mit der grossen Blende. Es lassen sich dadurch die verschiedenartigen

---

1) Warnerke bemerkt ganz richtig, dass sich eine kreuzförmig geschnittene Blendenöffnung ×, deren Seiten parallel den Linien des Kreuzrasters laufen, besonders gut eignet, wenn das Rasternetz sich scharf abbilden soll (Journ. Phot. Soc. of great Britain. Juni 1895. S. 324).

2) Phot. Corresp. 1895. S. 509.

Originale den Bedingungen zur Herstellung guter Rasternegative anpassen. Bei Anwendung von Blenden der Form Fig. 143c ist ein Wechseln der Blenden während der Exposition in der Regel entbehrlich.

XV. Kurze praktische Regeln für die Verwendung richtiger Blenden bei Rasteraufnahmen.

Auf Grund unserer Ausführungen wird es nicht schwer fallen, nach einigen systematisch angestellten Versuchsreihen in jedem speciellen Falle gute Rasternegative zu erhalten.

Um die Sache dem Anfänger zu erleichtern, wollen wir eine kurze praktische Anleitung geben, wie man sich zu Beginn des Arbeitens mit Rastern am besten orientirt.

a) Man wähle einen Kreuzraster gröberer Qualität (z. B. 120 Linien pro Zoll), bringe dieselben auf eine dünne ($^3/_4$ bis höchstens 1 mm dicke) Silberblecheinlage[1]) und exponire auf eine Halbtonphotographie in gleicher Grösse mit einem geeigneten Objective (s. S. 319), neben welcher sich auch ein Stück weisses Papier befindet. Zuerst wähle man absichtlich zu grosse und dann zu kleine Blenden, um die extremen Fälle kennen zu lernen. Eine zu kleine gewöhnliche Rundblende (z. B. *f*/20) wird monotone Weissen geben, bei welchen die transparenten Punkte zu gross sind; eine zu grosse Blende, z. B. *f*/10, wird in den Weissen äusserst feine transparente Punkte geben, aber die Mitteltöne und Schatten werden leer, punktlos erscheinen. Hat man sich in dieser Weise orientirt, so macht man

b) eine correcte Aufnahme mit einer guten quadratischen Blende. Für ein Objectiv von 60 cm Brennweite geben wir hier das Bild derselben in $^1/_2$ natürlicher Grösse, indem wir annehmen, dass ein mittelfeiner Levy-Raster von 130 bis 135 Linien pro Zoll verwendet wird und man diesen zwischen ziemlich starkes Glas verkitteten Raster, durch Einschalten eines $^3/_4$ bis 1 mm dicken Silberblechs, möglichst nahe an die empfindliche Platte bringt. Fig. 144a zeigt in $^1/_2$ natürlicher Grösse eine ausgezackte Quadratblende, welche mit einer Exposition gute Resultate gibt; man beschaffe sich ähnliche Blenden, welche um einige Millimeter grösser oder kleiner sind, um Variationen bei Anwendung verschieden grober Raster oder verschieden modulirter Bildvorlage bewirken zu können. Diese Blende gibt durchschnittlich gute Rasternegative; für sehr contrastreiche Bilder wird man eine etwas kleinere Blende derselben Form wählen. Die Belichtung soll reichlich sein, so dass es beim Entwickeln nicht allzu langsam erscheint; jedoch darf man nicht so lange entwickeln, dass die Schatten beim Entwickeln sich mit Schleier belegen.

1) Dieselbe wird in die Cassettenecken eingelassen.

Die Rundblenden b und c geben mit einer Exposition ziemlich gute Resultate; besser wirkt durchschnittlich die Quadratblende d und am besten die Blende a; allerdings gelten diese Regeln nicht für alle Fälle, sondern dienen nur zur Orientirung für den Anfänger.

c) Sehr gute Resultate erzielt man mit einem Blendenwechsel während der Belichtung, wovon es viele Varianten gibt. Wir erwähnen ein Beispiel: Zu dem oben erwähnten Objective von 60 cm Focus wird man sich zwei Blenden von vorstehender Form (Fig. 144e und f, in

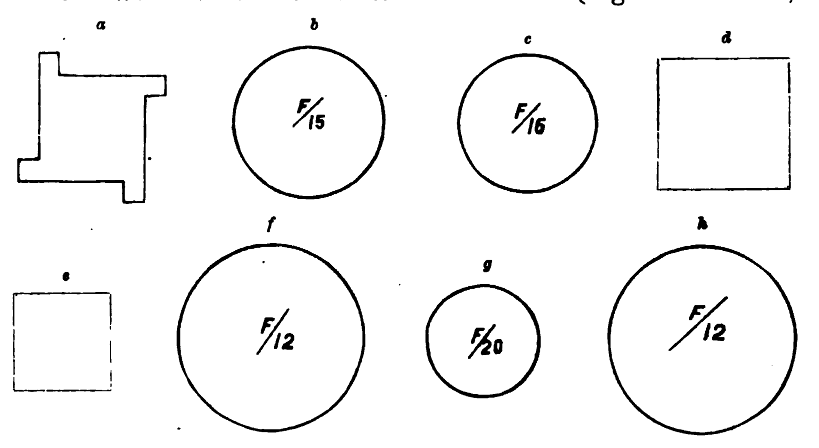


Fig. 144.
Blendenformen (in 1/2 natürlicher Grösse) für ein Objectiv von 60 cm Focus.

halber natürlicher Grösse) anfertigen. Mit der kleinen quadratischen Blende von 25 mm Seitenlänge belichtet man beispielsweise 8 Minuten, dann mit der grossen (Durchmesser = 50 mm) runden 2 Minuten. Je länger man mit der kleinen quadratischen Blende belichtet, desto mehr Punkte kommen in die Schatten, d. h. desto mehr gleichen sich Licht- und Schatteneffecte aus; die Belichtung mit der grossen Blende wirkt in entgegengesetztem Sinne. Diese Arbeitsform gibt in der Hand des Geübten vorzügliche Resultate. Aehnliche Effecte erzielt man durch Wechseln zweier Rundblenden (Fig. 144g und h); man

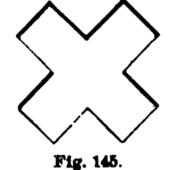


Fig. 145.

exponire mit der kleinen Blende ($f/20$; Durchmesser 30 mm für den Focus 60 cm) z. B. 8 Minuten und mit der grossen Blende ($f/12$; Durchmesser 50 mm) 4 Minuten. Mitunter wird der Effect besser, wenn man mit einer ganz kleinen Blende ($f/40$ bis $f/60$, d. i. Durchmesser 10 bis 15 mm für den Focus 60 cm) während $^1/_3$ der Zeit vorbelichtet (z. B. 3 Minuten lang), dann mit einer mittelgrossen Blende (z. B. $f/17$; Blendendurchmesser 35 mm für den Focus 60 cm) mit $^2/_3$ der Zeit (z. B. 6 Minuten) ausexponirt.

d) Die Kreuzblende (Fig. 145) wird, falls man denselben Rasterabstand wählt, wie bei den sub a) und c) beschriebenen Fällen, zu flaue Bilder geben. Der Rasterabstand für diese Blendenform ist zu klein, wenn man empfindliche Platte und Levy's Raster nur durch die dünne Silberblecheinlage trennt. Man wird noch ein Stückchen Carton an den Ecken einschieben müssen, um das Zusammenfliessen der Punkte in den Weissen zu bewirken. Ist dies erreicht, so kann man mit einer kleinen Rundblende vorbelichten und dann mit der Kreuzblende fertig exponiren.

Natürlich ergeben sich noch viele Varianten der Blendenform und des Blendenwechsels, welche mehr oder weniger gute Resultate geben. Jedoch wird mit obigen Regeln sicherlich praktischer Erfolg erzielt werden.

SIEBZEHNTES CAPITEL.

DAS NEGATIVVERFAHREN MIT SILBERNITRAT-COLLODION UND VERSUCHE DAS COLLODION DURCH ANDERE SUBSTANZEN ZU ERSETZEN.

I. Negative auf Silbernitrat-Collodion.

Silbernitrat löst sich in Alkohol in nicht geringer Menge; wenig in Aether[1]). Die von einem Collodion gelösten Silbernitratmengen sind gross genug um zu photographischen Verwendungen zu dienen. Man kann zu solchem Silbernitrat-Collodion so lange eine alkoholische Bromsalzlösung setzen, bis eine entsprechende Bromsilberemulsion entstanden

---

1) Verfasser bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrates genauer, weil sie von Werth für die Ausübung des Emulsionsverfahrens und des Obernetter-schen „umgekehrten Negativprocesses" sind. Es lösen 100 Gewichtstheile Weingeist von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Volumproc.
bei 15 Grad	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,3	73,8	107	158 Gew.-Th. Silbernitrat
„ 50 „	7,3	—	—	58,1	—	98,3	—	214	— „ „
„ 75 „	18,3	42,0	—	89,0	—	160	—	340	— „ „

In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem, ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentich. 100 Gewichtstheile eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol (95 Grad) mit 1 Vol. reinem Aether lösen bei 15 Grad 1,6 Gewichtstheile Silbernitrat auf. 100 Gewichtstheile eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gewichtstheile Silbernitrat (Journ. für pract. Chemie. 17, S. 44. Phot. Mitth. 1878. 15, S 51). Nach H. W. Vogel beeinflussen auch die Eigenschaften der Collodionwolle die Löslichkeit der Silbersalze im Collodion Eine gewöhnliche Wolle für nasse Platten lieferte ihm nach Obernetter's Recept ein völlig klares Silbercollodion, eine englische Trockenplattenwolle aber ein Collodion, aus dem sich allmählich Silbersalz in Krystallen ausschied. — Bei der Darstellung des Silbercollodions nimmt man den Alkohol und Aether möglichst wasserfrei, damit man (um eine schnelle Auflösung zu erzielen) das Silbernitrat in wenig siedendem Wasser (die Hälfte seines Gewichtes) lösen kann; der Lösung setzt man das drei- bis vierfache Volumen siedendes Alkohol zu und giesst diese Lösung allmählich in das Collodion.

ist (s. Collodionemulsionen). Mit diesem Silbernitrat-Collodion kann aber auch eine Glasplatte überzogen und diese in einer wässerigen Jod- oder Bromsalzlösung gebadet und auf diese (dem nassen Negativverfahren ähnliche) Weise eine nasse Jodsilberschicht erzeugt werden. Dieser Process heisst auch der „umgekehrte Negativprocess“. Die so erhaltenen Jodsilberschichten sind aber mit viel überschüssiger Jodkaliumlösung getränkt, welches dem Jodsilber bekanntlich die Lichtempfindlichkeit raubt, so dass auf diese Weise kein entwickelungsfähiges negatives Bild erhalten werden könnte (s. Seite 33). Diese Platten müssen daher erst durch nochmaliges Behandeln mit einer Silberlösung sensibilisirt werden, um photographisch verwendbar zu sein.

Poitevin gab 1860 zuerst diesen Process an [1]), welcher in letzter Instanz auf Talbot's Calotyp-Process (s. Seite 127) zurückzuführen ist. Er löste $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Procent Silbernitrat in Collodion auf, überzog eine Glasplatte damit und tauchte sie in eine 2 bis 3procentige Auflösung von Jodkalium; dies kann bei Tageslicht, ja sogar im hellen Sonnenschein geschehen. Um die so gebildete Jodsilberschicht lichtempfindlich zu machen, wäscht man sie im Dunkeln mit viel Wasser und giesst dann etwa 4 bis 5procenthaltige Silbernitrat-Lösung darauf und belichtet. Der Vortheil wäre der, am Abende so viele Platten zu präpariren, als man am nächsten Tage braucht, dieselben in einem Troge mit Wasser aufzubewahren und vor der Exposition einfach herauszunehmen und mit Silberlösung zu übergiessen. — Dasselbe Verfahren beschrieben d'Orma [2]), sowie Krone [3]), nur dass sie ein Jod-Bromkaliumbad benutzten, während Monckhoven [4]) seine mit Silbercollodion überzogenen Platten in einer 4procentigen Bromkaliumlösung badete, wusch und mit Tanninlösung sensibilisirte und als Collodion-Trockenplatten verwendete, was übrigens schon Krone empfohlen hatte.

Obernetter's „umgekehrter Negativprocess“ [5]) ist nichts anderes als das erwähnte Verfahren. Er löst in einem Halbliter-Kolben 5 g Silbernitrat, 1 Tropfen Salpetersäure und 2 ccm Wasser, löst das Silber durch Wärme auf und giesst 250 ccm 96procentigen Alkohol darauf, dann 6 g Pyroxylin und 150 ccm Aether. Das Collodion wird filtrirt und hält sich Monate lang. Will man Jodsilberplatten erhalten, so aucht man die mit Silbercollodion überzogenen Platten in eine 8proc.

1) Bull. Soc. franç. 1860. S. 113. Phot. Archiv. 1860. 1, S. 102. Cosmos 16, S. 432.
2) Horn, Phot. Journ. 1863. 19, S. 23. Moniteur Phot. 1863.
3) Phot. Corresp. 1873. 10, S. 224.
4) Phot. Corresp. 1871. 8, S. 117.
5 Phot. Mitth. 1878. Bd. 14 und 15.

Jodkaliumlösung; Bromplatten badet man in einer 8procentigen Bromkaliumlösung[1]: für Jodbromplatten mischt man das Bad zu gleichen Theilen. Jod- und Jodbromplatten werden vor ihrer Verwendung mit Wasser gewaschen, mit Silbernitrat-Lösung zweimal übergossen, nass exponirt und wie gewöhnlich mit Eisenvitriol entwickelt. Man erhält dieselben Resultate wie auf nassem Wege. Bromsilberplatten werden nach dem Baden in der Bromkaliumlösung gewaschen und entweder sofort oder nach vorhergehendem Trocknen mit alkalischem Pyrogallol entwickelt. Diese Platten haben ganz den Charakter von Bromsilber-Emulsionsplatten. Die Jodbromsilberplatten nach Obernetter's Verfahren erfordern mehr Sorgfalt, um Fehler (Streifen etc.) zu vermeiden als beim gewöhnlichen Verfahren.

Das Silbernitrat-Collodion zersetzt sich ziemlich rasch im Lichte unter Ausscheidung von metallischem Silber und Bräunung der Flüssigkeit; aber auch im Dunkeln verändert es sich nach Monaten und wird allmählich gelbbraun. Es ist sehr gut und die Haltbarkeit fördernd, wenn man dem Silbernitrat-Collodion pro 100 ccm 1 bis 3 Tropfen Salpetersäure zusetzt.

II. Negative auf Albumin, Gelatine etc.

Das Verfahren mit Albumin und Gelatine wurde schon auf Seite 148 beschrieben. — Hunt erhielt Bilder auf Caseïn, welches er in Ammoniak löste, mit Jodkalium jodirte und silberte[2].

III. Negative auf jodirten Firnissen.

Verschiedene jodirte Firnisse sind von Monckhoven im Laufe des Sommers 1862 versucht worden. Der weisse Schellackfirniss, mit Jodammonium jodirt, gibt ziemlich rasche Bilder, aber von geringer Feinheit.

Derselbe Firniss, warm aufgetragen, verlangt zwar eine längere Exposition, gibt aber dafür sehr feine Bilder, die man zur Herstellung von Negativen verwenden kann. Monckhoven glaubte, es lassen sich wegen der Festigkeit der Schicht transparente Glaspositive auf diese Weise bequem ausführen[3], jedoch bewährte sich die Methode nicht.

---

1) Es ist bemerkenswerth, dass die in Jodkalium oder Jodbromkalium getauchten Silberplatten ohne Nachtheil dem Lichte ausgesetzt werden können, weil das überschüssige Jodkalium ihnen die Lichtempfindlichkeit nimmt; erst durch das Silberbad werden sie empfindlich. Die Bromsilberplatten sind aber auch mit überschüssigem Bromkalium lichtempfindlich; das Baden im Bromsalzbad muss also im Finstern geschehen.

2) Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 214.

3) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 240.

IV. Negative auf Cellulose.

Unmittelbar dem Collodionverfahren zur Seite steht das von Monckhoven 1861 angegebene[1]) Verfahren auf Cellulose, welches zwar weniger rasch arbeitet, aber brauchbare Bilder gibt, welche aber die Collodionbilder niemals an Brauchbarkeit erreichten. Man macht eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak, indem man das Oxyd entweder direct in Ammoniak löst, oder dies Alkali wiederholt auf Kupferdrehspäne giesst, welche sich in einem Trichter befinden.

Die Lösung hat eine dunkelblaue Färbung. Man löst darin auf 1 Liter 10 g Baumwolle und dieselbe Menge Jodkalium. Die Consistenz der Lösung macht es möglich, sie wie gewöhnliches Collodion auf die Glasplatte zu giessen. Das Häutchen ist durchsichtig, färbt sich aber beim Trocknen roth. In diesem Augenblicke taucht man dasselbe in ein Bad von essigsaurem Silbernitrat, welches das Kupferoxyd wegnimmt und die alkalische Jodverbindung in weisses Jodsilber verwandelt. Das weitere Verfahren ist dasselbe wie auf Collodion.

Auch Cross und Bevan beschrieben lösliche Cellulose als Ersatz für Collodion[2]).

V. Negative auf Kieselsäure.

Eugen Garneri (Sept. 1861) hat sich einer Lösung von jodirter Kieselsäure bedient, welche er bereitete, indem er Kieselfluorwasserstoffsäure in die Lösung eines Kalisilikats goss, bis die Kalilösung vollkommen neutralisirt war. Die klare Flüssigkeit, welche aus löslicher oder vielmehr gelatinirter Kieselsäure besteht, wird mit Jodkalium jodirt und wie Collodion auf die Glasplatten gebracht. Sobald die Schicht die Consistenz einer festen Gallerte bekommen hat, macht man sie empfindlich, exponirt, entwickelt und fixirt wie gewöhnlich[3]).

Man kann diese Methode vereinfachen, wenn man nach Garneri die Kiesellösung direct bereitet: durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einem alkalischen Silicate. Die Resultate dieser Methode sind jedoch sehr schlechte.

---

1) Compt. rend. Bd. 48, S. 645. Erdmann's Journal f. Chemie. 1862. Bd. 85, S. 313. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 205.

2) Phot. Wochenbl. 1895. S. 298; Eder's Jahrbuch für 1896.

3) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 40.

ACHTZEHNTES CAPITEL.

DUNKLE POSITIVE COLLODIONBILDER AUF HELLEM GRUNDE. COLLODION-TRANSPORTBILDER. EBURNEUM-BILDER ETC.

Literatur:

Morgan, Phot. News. 1879. S. 256. — Phot. News. 1879. S. 258. — Phot. Archiv. 1879. S. 1, 14, 61, 94. — Taylor, Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 307. — Liesegang, Die Collodionverfahren. 1884. — Bachrich, Phot. Corresp. 1865. S. 34.

Dunkle positive Collodionbilder (Diapositive) können auf einem weissen Grunde sehr zarte Bilder geben, welche oftmals in der Praxis dargestellt wurden. Selten trug man die Collodionschicht direct auf die definitive Unterlage auf, sondern zog vor, sie auf Glas herzustellen und dann zu übertragen.

Man unterscheidet Collodion-Transportbilder, Eburneumbilder und ähnliche mehr.

I. Collodion-Transportbilder.

Unter Collodion-Transportbildern (englisch „Collodion Transfers") versteht man Collodionpositive von dunkler Farbe auf weissem Papier; hierzu wird zuerst ein positives Bild auf Glas hergestellt und dann auf Papier übertragen.

Diese Bilder hat der Franzose Moitessier im Jahre 1856 zuerst eingeführt [1]); sie wurden von Belloc [2]) 1858 wieder empfohlen und durch Disdéri, der sich in ihrer Anfertigung eine besondere Geschicklichkeit erwarb, fanden sie Verbreitung um das Jahr 1864 [3]). Disdéri übertrug Collodionpositive auf weisses Glanzpapier und nannte dies

---

1) La Lumière. 1856. S. 157, 186 und 190. Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 5, 71, 78 und 80. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 57. — Auch Caron, Cassagne u. A. beschrieben im selben Jahre ähnliche Processe.

2) Belloc, Compendium des quatres branches de la Phot. 1858. S. 292.

3) Phot. Corresp. 1865. S. 4 und 34.

„Porcellan-Photographie“. Zum Zwecke der Vergrösserung tauchten diese Bilder 1879 wieder in England auf[1]).

Die Collodion-Transportbilder sind sehr zart und brillant. Für den Porträtphotographen ist diese Methode ohne Zweifel eine der einfachsten und raschesten, um einzelne vergrösserte Bilder nach Negativen herzustellen. Es handelt sich hierbei im Wesentlichen darum, in der Camera nach einem gewöhnlichen Negative ein vergrössertes Bild aufzunehmen, dieses in Gold-, Platin-, Palladiumbädern etc. zu färben und dann auf weisses Papier zu übertragen.

Sie sind für Vergrösserungen in England und Amerika sehr gebräuchlich und Stuart in Chiewik[2]), Jabez Hughes[3]) u. A. üben diese Methode mit Erfolg aus. Jedoch wird die Methode jetzt von den Vergrösserungen auf Bromsilbergelatinepapier verdrängt.

Als Collodion kann jedes Jodbromcollodion dienen, nur muss die Schicht fest sein; man kann das gewöhnliche Collodion aber auch mit $^1/_4$ Rohcollodion verdünnen. Taylor empfiehlt folgendes Collodion, mit welchem er viel gearbeitet hat: Auf 700 Th. 2 proc. Rohcollodion wird eine Lösung von 4 g Jodcadmium, 2 g Jodammonium, $1^1/_4$ g Bromcadmium und $^3/_4$ g Bromammonium zugesetzt und Jodtinctur bis zur tief sherrygelben Färbung.

Das zur Aufnahme dienende Glas kann mit Wachs eingerieben sein, wird beim gewöhnlichen nassen Collodionverfahren collodionirt, gesilbert und nach einem Negativ exponirt, so dass auf der Glasplatte ein Diapositiv entsteht.

Als Entwickler wird Pyrogallol verwendet und Morgan[4]), Taylor[5]) u. A. empfehlen folgende Vorschrift: 10 Th. Pyrogallol, 6 Th. Citronensäure, 96 Th. Eisessig und 1000 Th. Wasser.

Die Art des Pyro-Entwicklers beeinflusst die Farbe der Bilder; bei Benutzung von Essigsäure ist die Färbung bräunlich, mit Citronensäure und Weinsäure blauschwarz, wonach man das Verhältniss ändern kann. Bei kurzer Belichtung und langer Entwickelung ist die Farbe dunkler, bei langer Belichtung und kurzer Entwickelung warm braun bis roth nuancirt.

Die Entwickelung dauert länger als beim gewöhnlichen Collodionverfahren mit Eisenvitriol. Letzteres gibt den Bildern leicht eine ungefällige Färbung; am besten eignet sich noch Eisenvitriol mit Citronen-

1) Phot. News. 1879. S. 258.
2) Phot. News. 1878. S. 192.
3) Phot. Archiv. 1879. S. 2.
4) Phot. News. 1879. S. 256.
5) Taylor's Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 309.

säure (5 Th. Eisenvitriol, 7 Th. Citronensäure, 10 Th. Eisessig und 500 Th. Wasser).

Fixirt wird in Fixirnatron. Cyankalium gibt leicht eine zu helle Färbung, ist aber geeignet einen leichten Schleier wegzunehmen (s. S. 277).

Meistens ist die Färbung nach dem Fixiren eine angenehme. Man kann aber die Bilder dann noch färben: a) Mit neutralem Chlorgold (1:100) wird der Ton brillant bläulich. Bilder, welche nach dem Entwickeln rothbraun waren, werden purpurfarbig, ähnlich Eiweissbildern. Ein anderes Bad ist das Rhodangoldbad (Vorschrift s. weiter unten). b) Mit Palladiumchlorid (1:100) werden die Schatten tiefschwarz, die Halbtöne perlgrau. c) Mit Quecksilberchlorid (1:100 nebst etwas Salzsäure) und darauffolgendes Baden in Fixirnatron (Moitessier, Belloc); jedoch ist diese Färbung nicht so sicher haltbar wie die beiden vorigen. d) Mit Quecksilberchlorid und darauffolgendes Bedecken mit einer Lösung von Cyankalium gesättigt mit Silber oder Fixirnatron gesättigt mit Silber [1]).

Das Bild wird nach dem Waschen noch feucht auf Papier übertragen.

Das Uebertragen ist eine sehr delikate Operation und erfordert viel Geschicklichkeit.

Nach Moitessier[2]) legt man die gewaschene noch feuchte Platte horizontal, giesst destillirtes Wasser darauf und presst ein zuvor befeuchtetes Albuminpapier unter Vermeidung von Luftblasen auf die Collodionschicht. Man stellt dann die Platte auf, wobei man das Papier mit den beiden oberen Ecken gegen das Glas drückt, und lässt trocknen. Schliesslich legt man das Ganze in viel Wasser, worauf nach 10 bis 15 Minuten das Papier mit dem Collodionbilde meist freiwillig herabgeht.

Als Uebertragungspapier kann auch das im Pigmentverfahren angewendete sogen. Doppel-Transportpapier benutzt werden. Ein solches kann man selbst darstellen, wenn man 100 Th. Gelatine in 2000 Th. Wasser in der Wärme auflöst und dann unter Rühren 6 Th. Chromalaun (gelöst in Wasser) zusetzt. Man lässt Papier darauf eine Minute schwimmen und hängt zum Trocknen auf. Vor dem Gebrauche wird dieses Papier $^1/_4$ Stunde lang in nicht zu kühlem Wasser geweicht, um

1) Dieser Process wurde von Ad. Martin in Paris als Färbungsmethode für Transparentbilder in der Absicht empfohlen, auf der Bildfläche durch Doppelzersetzung pulveriges metallisches Silber auszuscheiden, wodurch die Zeichnung schwarz wurde: 100 Th. Wasser, $2^1/_2$ Th. Cyankalium, 0,4 Th. Silbernitrat (Ad. Martin in einer von ihm bald nach Erfindung des Collodionverfahrens herausgegebenen Broschüre über directe Positive. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 245).

2) Phot. News. 1879. S. 259.

die Gelatine klebrig zu machen, dann auf das noch nasse Bild aufgelegt und mittels eines Quetschers, Fig. 146, kräftig aufgestrichen. (Der Quetscher ist ein Stück starker Kautschuk *a*, welcher zwischen zwei Holzbrettchen eingeschraubt ist.) Man lässt in horizontaler Lage trocknen und zieht vom Glase ab.

Wird das Papier ganz trocken abgelöst, so glänzt die Oberfläche stark. Einen schwächeren Glanz erhält man, wenn man das aufgepresste getrocknete Papier sammt der Glasplatte $^1/_2$ Stunde lang ins Wasser legt und dann erst abzieht. Man klebt in diesem Falle das Bild noch bevor es aufs neue trocken geworden ist auf starken Carton (Liesegang).

Diese Vergrösserungen werden oft mit Oelfarbe oder mit Kreide und Bleistift übermalt [1]).

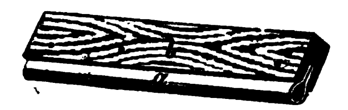


Fig. 146. Quetscher.

Auf dieselbe Weise können auch Bilder auf Elfenbein für Miniaturbilder oder Leinwand aufgenommen werden.

A. Martin gab diese Uebertragung auf Holz, Kupfer etc. als Vorlage für Holzschneider etc. schon im Juli 1853 vor der Pariser Academie der Wissenschaften bekannt. Weiteres s. Photoxylographie, Mikroskopische Photographie, Emailphotographie etc.

II. Diapositive auf Milch- und Opalglas.

Bilder (Diapositive) auf Milchglas oder Opalglas können mittels der nassen Collodionplatten erzeugt und — wie oben erwähnt — gefärbt werden. Diese Bilder erscheinen sowohl in auffallendem als auch in durchfallendem Lichte positiv [2]).

An Stelle des matten Glases oder Opalglases kann auch Spiegelglas mit einer Mattlackschicht (s. S. 294) dienen, resp. ein Ueberzug einer Mischung von Gelatine mit alkoholischer Schellacklösung [3]) oder Gelatine

---

1) Vergl. Liesegang, Die Collodionverfahren. 1884. S. 175. Taylor, Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 313.

2) Mabley erhielt am 9. Nov. 1852 ein englisches Patent, um Glas oder transparente oder halbtransparente Medien mittels Collodion zu Fensterornamenten zu verarbeiten. Ferner Josef Glover und John Bold sm 20. Febr. 1857 ein englisches Patent für die Herstellung von Photographien auf Opalglas oder emaillirtem Metall. Sie arbeiteten mit gewöhnlichem, sehr klar arbeitendem Jodbromcollodion, exponirten in der Camera und entwickelten mit Eisenvitriol. Nach dem Fixiren behandelten sie mit Quecksilberchlorid, dann mit verdünntem Ammoniak oder Fixirnatron, um eine braune oder schwarze Farbe zu bewirken (Abridgements of Specific. relating to Phot.).

3) Es bildet sich eine zarte milchige Harz-Emulsion (empfohlen von Dr. E. Albert in München statt Opalglas).

mit Milch[1]) oder Gelatine mit Barytweiss (s. Eburneumprocess S. 350, ferner Chlorsilber-Emulsionsprocess).

Für kleine Porträte in Broschen und Armbändern etc. bediente man sich auch des Glimmers (statt Glases) für directe Collodionpositive[2]).

Aehnliche Diapositive etc. werden gegenwärtig nicht mehr mittels des nassen Collodionverfahrens, sondern mittels Trockenverfahren (Chlorsilbercollodion, Bromsilbercollodion, Chlorsilbergelatine) oder des Pigmentprocesses dargestellt.

III. Eburneumprocess.

Der Eburneumprocess, welcher von F. M. Burgess in Norwich im Jahre 1865 erfunden wurde, besteht darin, dass ein Diapositiv auf Collodion hergestellt und dann mit einer Mischung von Gelatine, Glycerin und Zinkoxyd bedeckt wird. Dadurch entstehen Bilder, welche den Photographien auf Elfenbein oder Opalglas ähnlich und äusserst zart sind. Das Halbdurchsichtige dieser Täfelchen bringt eine reizende Transparenz des Bildes hervor.

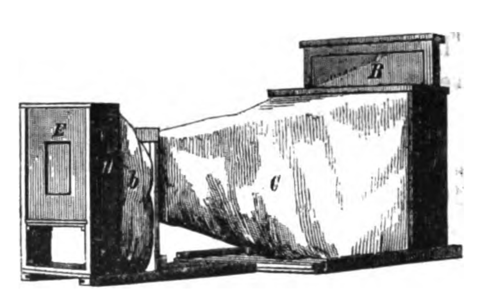


Fig. 147. Burgess' Apparat.

Man geht nach Burgess[3]) in folgender Weise vor: Zuerst wird in der Camera nach einem Negativ ein Diapositiv hergestellt. Die Copircamera *A*, Fig. 147, gleitet bei Burgess' Apparat auf dem Bodenbrett. *B* ist die Visirscheibe. *C* ein Auszug (Sack) aus schwarzem Tuche, welcher durch vier Gummibänder gehalten wird. *D* ist der Kasten für das Negativ und gegen die Camera zu verschiebbar und nimmt bei *E* das Negativ auf. *B* hält das zerstreute Licht aus dem dahinter befindlichen Objectiv ab und besteht aus schwarzem Tuch. Man richtet den Apparat gegen eine weisse Fläche und erzeugt so ein vergrössertes oder verkleinertes Bild auf der empfindlichen nassen Collodionplatte bei *B*.

Entwickelt und fixirt wird wie beim Collodion-Transport-Verfahren (S. 346).

Gefärbt können die Bilder werden mit Chlorgoldnatrium (1:60).

---

1) 30 Th. Gelatine gelöst in 200 Th. abgerahmter Milch.

2) Humphrey, Horn's Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 64.

3) Phot. Notes. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 185; 1868. S. 163 und 225; 1869. S. 7. Phot. Mitth. Bd. 2, S. 32; Bd. 5, S. 166.

Die Platte wird hierauf mit einem Papierrande versehen, indem man einen Zoll breite, mit dicker Traganthlösung überzogene Streifen von Silberpapier darauf klebt und $^1/_2$ cm in die Höhe biegt. Man erhält auf diese Weise eine Schale, deren Boden durch das Bild selbst gebildet wird. Das Bild wird sodann ganz horizontal gelegt.

Das Eburneumpräparat wird nach Burgess in folgenden Verhältnissen dargestellt:

Farblose Gelatine	100 g,
Wasser	400 g,
Glycerin	10 g,
Zinkoxyd	20 g.

Das Zinkoxyd wird mit der Gelatine und etwas Wasser in einem Mörser gehörig zerrieben und dann mit der warmen Gelatine gemischt. Man hält das Präparat etwa 6 bis 8 Stunden warm, damit sich die gröberen Theile des Zinkoxyds absetzen können. Nachdem dies geschehen, lässt man kalt werden, hebt die Masse aus dem Gefäss und schneidet den unteren Theil weg, wodurch die groben Theile entfernt werden.

Zarter sind Baryt-Emulsionen [1]).

Die weisse Substanz lässt sich aufbewahren. Vor dem Gebrauche nimmt man für eine ganze Platte 60 g davon und erwärmt dies in einem Gefäss, welches man in Wasser von 32 Grad C. stellt. Nachdem die Masse flüssig geworden, giesst man die Flüssigkeit in eine Mensur und lässt sie einige Minuten stehen. Die Luftblasen heben sich und wenn man die oberen 15 ccm abgiesst, wird der Rest ganz blasenfrei sein. Diesen giesst man auf das umrandete Bild; er trocknet zu der Dicke eines Bristolcartons ein. Die Platte bleibt in horizontaler Lage, bis die Gelatine fest geworden, was eine Zeit von 5 Minuten bis 1 Stunde erfordert. Zum völligen Austrocknen bringt man sie sodann in den Trockenkasten und trocknet in der Wärme.

Nach dem Trocknen überzieht man die Gelatine mit Collodion, durchschneidet die Ränder und hebt das Blatt ab. Das Zuschneiden geschieht mit der Scheere.

Durch die den „Eburneumbildern" gegebene Unterlage lässt sich der Ton noch beliebig verändern. Eine wunderbar reiche Wirkung er-

1) Man löst 5 Th. Gelatine, 6 Th. Chlorbarium in 100 Th. Wasser; andererseits 15 Th. schwefelsaures Natron, 5 Th. Gelatine in 100 Th. Wasser und mischt beide. Es bildet sich eine feine weisse Emulsion von Bariumsulfat; das nebenbei entstehende Chlornatrium kann durch Waschen mit Wasser (ähnlich wie bei allen Gelatine-Emulsionen) entfernt werden.



hält man durch Unterlegen von Gold, wie es bei Elfenbeinmalereien angewendet wird.

In Wasserfarben ausgeführt sind sie von Elfenbein-Miniaturen schwer zu unterscheiden.

In neuerer Zeit wurden die Collodion-Eburneumbilder durch ähnliche Pigmentbilder ersetzt.

IV. Albaprocess.

Hierher gehören auch die Albaplatten, welche dünne, weiss überzogene Glasplatten[1]) sind, auf denen ein positives Collodionbild sich befindet.

Meistens werden die Bilder auf Albaplatten gegenwärtig nicht mittels des nassen Collodionverfahrens copirt, sondern mit Chlorsilbercollodion oder Pigmentpapier.

1) Nach einem Patente von Risse (Deutsches R.-P. 8604) wird eine haltbare Decke für Albaplatten hergestellt durch Ueberziehen lackirter Eisentafeln mit Baryt-Collodion (60 Th. schwefelsaurer Baryt auf 200 Th. Collodion), Einlegen derselben in eine Lösung von Gelatine und Chromalaun und Wiederholen dieser Präparation (Phot. Corresp. 1880. S. 70. Phot. Mitth. Bd. 16, S. 314. Patentbl. 1880. No. 6). — Oder man reibt Zinkweiss, Caolin u. dergl. mit Collodion in einer Reibschale zusammen, schüttelt, lässt 10 Minuten absetzen und überzieht damit Ferrotypplatten. Nach dem Erstarren des Collodions legt man in Wasser, dann in eine Lösung von 1 Th. Gelatine, 1 Th. Arrow-root, 2 Th. Zucker und 100 Th. Wasser (Phot. Archiv. 1876. S. 127).

NEUNZEHNTES CAPITEL.

HELLE BILDER AUF DUNKLEM GRUNDE. DIRECTE POSITIVE IN DER CAMERA. PANNOTYPIE. FERROTYPIE.

Literatur für directe Glaspositive und Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) etc.:

Barreswil und Davanne, Anwendung der Chemie auf die Photographie. Deutsch 1860. (Desgleichen andere Auflagen dieses Werkes). — Bertsch, Photographie sur verre. 1852. — Godard, ABC de la Photographie. 1854. — Le Gray. Photographie. 1854. — Belloc, Compendium des quatres branches de la Photographie. 1858. — Weiske, Handbuch des Pannotypisten. 1859. — Krüger, Vademecum des practischen Photographen. 1858. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Burgess The Photograph and Ambrotype Manual. 1858. — Hardwich, Manual der photographischen Chemie. 1863; ebenso die englischen Ausgaben. — Towler, The Silver Sunbeam. 1864. — Brebisson, Traité complet de photographie sur collodion. 1855. — Bride, l'Amateur photographe. 1862. — Humphrey, A practical manual of the collodionprocess. 1857. — Krause, Das Ganze der Pannotypie. 1858. — Leborgne, Photographie. 1853. — Myalls, ABC der Photographie. 1860. — Löcherer, Die Darstellung direct positiver Lichtbilder auf Glas und Wachsleinwand. 1857.

I. Directe Positive auf Glas.

Betrachtet man ein sehr kurz belichtetes [1], ganz schleierloses und nicht zu lang entwickeltes Negativ (d. h. in der Durchsicht negatives Bild) in der Aufsicht, so erscheint das Bild positiv. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn das Silber des Bildes von sehr heller Farbe ist und man die Glasplatte über einen schwarzen Grund hält. Die Lichter und Halbtinten in solchen Bildern werden ausgedrückt durch das hell gefärbte reducirte Silber und die Schatten durch den durchblickenden schwarzen Grund.

Da diese Bilder wie erwähnt in der Durchsicht als schwache negative Bilder, in der Aufsicht aber als positive erscheinen, so nennt man sie oft Ambrotypen, seltener Amphytypen und Amphypositive [2]).

1) Ein Viertel der Zeit für ein Negativ.

2) Schouwaloff, Bull. Soc. franç. Phot. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 31.

Die Bedingungen zur Erzielung solcher directer Positive sind klare durchsichtige Schatten, Freiheit von Schleier und Flecken und weisse (helle) Farbe des Silberniederschlages. Da das Bild nur sehr schwach sein soll, so genügt viel kürzere Belichtung als bei Collodionnegativen.

Das Collodion ist ungefähr jenes, wie für Ferrotypien (s. unten), desgleichen die Entwickelung. Das Silberbad soll sehr sauer sein. Fixirt wird (der helleren Farbe des Silberbades wegen) mit Cyankalium.

Durch Behandlung mit Quecksilberchlorid-Lösung [1]) oder sogen. Alabasterflüssigkeit [2]) treten die Weissen besser hervor (wie schon Archer angab), weil sich Quecksilberchlorür niederschlägt; jedoch macht diese Färbung die Bilder eigenthümlich kalt und mit der Zeit vergilben die Weissen und werden schmutzig, weshalb schon Godard 1854, Hardwich [3]) u. A. die Quecksilberfärbung verwarfen.

Die Rückseite des Glasbildes wird mit schwarzem Papier [4]), Leinwand, Sammet (schwarz oder violett) oder schwarzem Lack [5]) überzogen, indem man letzteren mittels eines Dachshaarpinsels auf der Collodionfläche aufträgt, oder auch auf der Glasseite, wonach aber dann die Bildseite durch einen klaren Negativlack geschützt werden muss.

Die Bilder können mit Staubfarben colorirt werden (s. hierüber bei Ferrotypie).

Die Zerbrechlichkeit der Positive auf Glas veranlasste zur Einführung der Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) und schwarz lackirten Eisenplatten (Ferrotypie, Melainotypie).

II. Directe Positive auf Wachsleinwand (Pannotypie) etc.

Die Pannotypie — vom lateinischen pannus, Tuch [6]) — wurde 1853 von der Firma Wulff & Co. in Paris der französischen Academie der Wissenschaften vorgelegt und im August 1853 versandte sie ein

---

1) 20 Th. Quecksilberchlorid, 500 Th. Wasser, 5 Th. Salzsäure (Bertsch).

2) Die Alabasterflüssigkeit besteht aus: 2 Th. Eisenvitriol, 5 Th. Quecksilberchlorid, 1½ Th. Kochsalz und 100 Th. Wasser (Liesegang, Phot. Archiv. 1860. S. 133).

3) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 155.

4) Bertsch, Le Gray u. A.

5) Z. B. 100 Th. Terpentinöl, 20 Th. Asphalt, 4 Th. weisses Wachs, 1 bis 2 Th. Lampenschwarz (Brebisson, Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 95); oder 3 Th. Kautschuk, 200 Th. Asphalt in 500 Th. Petroleumbenzin unter Erwärmen gelöst (Hardwich). Kautschuk verhindert das Rissigwerden des Lackes. Oder 1 Th. Canadabalsam, 4 Th. Asphalt, 4 Th. Chloroform (Towler). Das Häutchen muss vor dem Lackiren mit einer Gummilösung überzogen werden. Sobald die Gummischicht trocken ist, giesst man den Firniss auf. Ohne Gummiüberzug würde der Asphalt das Häutchen durchdringen und dem Bilde einen grauen Ton geben.

6) Der von Truchelat vorgeschlagene Name Linotypie (La Lumière. 1855. S. 52) ist nicht gebräuchlich.

Circular, worin sie ihr Verfahren gegen den Preis von 100 Franken zu lehren sich erboten [1]).

Die Bilder auf schwarzer Wachsleinwand können erhalten werden, indem man das Collodion direct auf derselben aufträgt [2]) oder bequemer und sicherer durch Uebertragung vom Glase auf die Wachsleinwand, was eben Wulff empfahl.

Um das Collodionbild, welches nach den auf Seite 352 gegebenen Andeutungen oder wie ein Ferrotyp dargestellt wird, vom Glase abzulösen, wird die Platte in verdünnte Säure (Schwefelsäure 1:20, Essigsäure 1:6 oder sehr verdünnte warme Salpetersäure) getaucht [3]) und dann mit gewissen Kunstgriffen durch Anpressen auf schwarze Wachsleinwand übertragen [4]).

Aehnlich ist die Uebertragung auf Leder, Papier [5]), schwarz lackirtes Blech [6]) etc.

Kloen und Jones erzeugten die Bilder auf schwarzem Papiermaché [7]).

Die directen Collodionpositive wurden niemals gerne von den Photographen angewendet, weil man lieber Porträte in grösserem als kleinerem Formate erzeugt und bei grösseren künstlerisch ausgeführten Bildern kann man kaum dem Wunsche widerstehen statt eines Positivs lieber ein schönes Negativ zu erzeugen, um damit eine unbestimmte Anzahl Positive auf Papier zu erhalten.

---

1) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 76. Liesegang, Die Collodionverfahren. 1884. S. 10.

2) Gayetty (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 59), Girod (Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 2, S. 96) u. A.

3) Man kann die Schicht an den vier Rändern zuvor einschneiden.

4) Weiske presste das bis zum beginnenden Dampfen erwärmte Wachstuch auf die feuchte Collodionschicht. — Oder man übertrug das Bild zuerst auf Fliesspapier, dann erst auf Wachsleinwand (Wulff u. A.). — Oder man übergiesst das getrocknete Collodionbild mit Spiritus, legt die Wachsleinwand darauf, presst an und lässt trocknen (Sire, Brun und Chapelle, Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 138, S. 109; aus Compt. rend.).

5) Solches Papier wird mittels Asphalt, Terpentin, gekochtem Leinöl, Kautschuk und Benzin hergestellt (Towler a. a. O.). — Zaffar erzeugte Collodionpositive auf im Lichte geschwärztem photographischen Papier (Phot. News. Bd. 5, S. 46. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 175.

6) Gaudin löste das Collodionhäutchen in Wasser ab und fing es unter Wasser auf schwarz lackirtem Eisen- oder Kupferblech auf (Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 75).

7) Englisches Patent vom 5. Dec. 1856 (Abridgements of Specification relating to Phot. 1861. S. 76).

Gegenwärtig werden directe Collodionpositive fast nur in Form von Ferrotypen als Gelegenheits-Photographien angefertigt und nur wenige stabile Etablissements befassen sich damit.

III. Die Ferrotypie.

Literatur für die Ferrotypie:

The Ferrotypers guide, by an active Ferrotyper. Scovill Manufacturing Company. New York. 1883. — Montalti, Procede pratique de Ferrotypie. 1881. — Estabrooke, The Ferrotype and how to make it. New York. 1883. — Heighway, The Ferrotype, Photographic News. 1881. S. 29 u. ff. — Trask, Der practische Ferrotypist. Photographisches Archiv. 1873. S. 12 u. ff. (nach dem Englischen: Trask, The practical Ferrotyper); das in Liesegang's Verlag erschienene Büchlein „Ferrotypie. Von einem amerikanischen Ferrotypisten" ist grösstentheils ein Abdruck obiger englischer Werke. — Monckhoven, Nouveau procédé de Phot. sur plaque de fer· 1858; deutsch Phot. Archiv. 1874. S. 169.

Bei der Herstellung directer Positive in der Camera verdrängte allmählich die schwarz lackirte Eisenplatte die anderen Stoffe.

Während man früher wohl alle hellen Collodionpositive auf schwarzem Grunde Melainotypen[1]) nannte, bezeichnete man schon zu Ende der fünfziger oder Anfang der sechziger Jahre hauptsächlich die Bilder auf Eisenblech damit oder wählte den gegenwärtig allgemein üblichen Namen Ferrotypen[2]).

Die Eisenplatte hat vor den übrigen Stoffen den Vorzug, dass sie steif und unzerbrechlich, somit leichter zu behandeln ist; sie lässt sich leicht zerschneiden und in Brochen, Medaillons etc. bequem einfügen.

Die „Melainotypen" wurden zuerst von Hamilton L. Smith in Nordamerika beschrieben und von ihm und Griswold in Peekskill im Staate New York eingeführt[3]). Ersterer nahm ein Patent und überzog nach demselben eine Metallplatte mit einer eingekochten Mischung von 57 Th. Asphalt und 1000 Th. Leinöl nebst Umbra oder Lampenschwarz; darauf wurde ein Collodionbild erzeugt.

Das Smith'sche Patent erwarben Peter Neff im Jahre 1857, welcher die Fabrikation der Platten bis 1863 betrieb; im selben Jahre begann Griswold die Fabrikation. Es wurden die Platten Ferrotyp-,

---

1) Von dem griechischen μέλας = schwarz.

2) Vom lateinischen ferrum = Eisen.

3) Liesegang, Die Ferrotypie. S. 14. Humphrey's Journ. 1856. Bd. 8, S. 98. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 117.

Melainotyp-[1]), Adamantean-[2]), Phönix-[3]), Excelsior-, Union-Platten etc. genannt.

Seit 1870 kommmen neben den schwarz lackirten Eisenplatten auch solche von chocoladebraunem Ueberzug in den Handel, worauf Hedden 1870 ein amerikanisches Patent nahm. Diese fanden sehr günstige Aufnahme bei den Ferrotypisten, da sie den Bildern mehr Wärme und Leben verleihen als das kalte Schwarz.

Das Lackiren des Eisenbleches geschieht mittels Asphalt[4]).

Zum Ausbessern von Ferrotypplatten löst Gage 1 Th. Canadabalsam, 4 Th. Asphalt, 4 Th. Chloroform. Abgestossene Ränder, welche das Silberbad infolge des blossgelegten metallischen Eisens verunreinigen könnten, werden durch Eintauchen damit lackirt[5]).

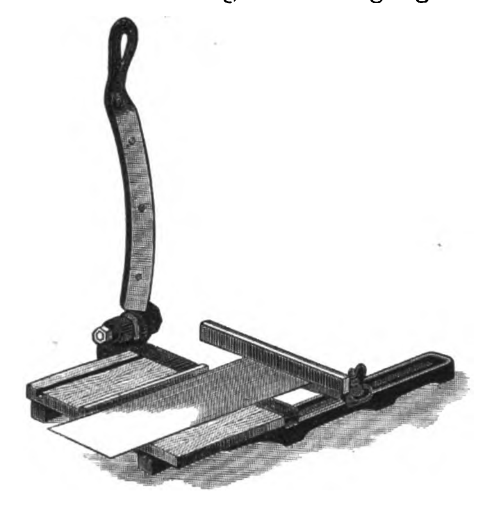


Fig. 148.
Newton's Reliance-Ferrotyp-Schneide-Maschine.

Die Eisenplatten kommen meistens im Formate von 10 × 14 engl. Zoll = 25 × 35 cm, resp. entsprechend zerschnitten in den Handel. Will man die Platte selbst zerschneiden, so fasst man sie mit Zwirnhandschuhen an und schneidet sie mit einer Scheere oder einer eigenen Schneide-Maschine auseinander. Fig. 148 zeigt Newton's „Reliance-Ferrotyp-Schneide-Maschine“, welche 100 Dutzend in der Stunde zu schneiden er-

1) Von Smith sowie von Neff so genannt.

2) Von Hedden, Dean und Emerson in Worcester (Massachusetts) auf den Markt gebracht.

3) Hedden trat 1867 aus dem in voriger Note erwähnten Compagnie-Geschäft aus und begann die Fabrikation der Phönixplatten.

4) Nach Smith (a. a. O.) verfährt man wie folgt: Man mischt 57 Th. Asphalt mit 1000 Th. ungekochtem Leinöl und der nöthigen Menge Lampenschwarz oder Umbra und kocht so lange bis eine Probe davon, die man auf eine kalte Fläche tropfen lässt, nicht mehr auseinanderfliesst. Die Mischung wird dann dick genug sein, ist sie zu dick, so verdünnt man sie mit Terpentinöl. Sie wird mit einem Pinsel auf das Eisenblech aufgetragen. Die Platte wird dann im Lackirofen erhitzt bis der Firniss fest geworden; sie wird dann zum zweiten Male überzogen, wieder erhitzt und zum Schlusse mit Polirpulver polirt.

5) Humphrey's Journ. Bd. 11, S. 322. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot 1861. Bd. 3, S. 133.

laubt und den Lack nicht absprengt [1]). Sie ist auch zum Papierschneiden tauglich.

Die Ferrotypplatten verderben das Silberbad nicht, wenn sie gut lackirt sind; das freiliegende Metall an den Kanten schadet nicht, dagegen ruiniren rostige Eisenplatten bald das Silberbad.

Zur Herstellung von Ferrotypen dienen folgende Präparate:

Das Collodion soll ganz klar arbeiten. Man benutzt:

	I.	II.	III.
Alkohol	240 Th.	480 Th.	500 ccm
Aether	240 „	480 „	500 „
Jodammonium	4 „	6 „	10 g
Jodcadmium	2 „	6 „	—
Bromcadmium	2 „	5 „	$2^1/_2$ g
Collodionwolle	6—8 „	5—10 „	10 g

I. Estabrooke's Ferrotyp-Collodion. Damit fast identisch ist die Vorschrift, welche in Liesegang's „Ferrotypie" aufgenommen ist, nur ist in letzterer mehr Aether und weniger Alkohol vorgeschrieben (300:180). II. Trask's Ferrotyp-Collodion. III. Monckhoven's Collodion für directe positive Bilder in der Camera.

Je älter das Collodion desto besser ist es im Allgemeinen; niemals soll es vor 8 bis 10 Tagen verwendet werden. Manche setzen etwas Jodtinctur oder Salpetersäure oder dergl. zu, um dadurch das lange Lagern zu ersetzen (vergl. S. 217).

Das Silberbad ist eine Lösung von 80 bis 100 Th. Silbernitrat in 1000 Th. Wasser, 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure und 25 ccm Jodkaliumlösung (1:100). Es muss immer in gutem Zustande gehalten werden und wird öfters durch Sonnen (vergl. S. 242) u. dergl. gereinigt, sobald es nicht ganz klare Bilder gibt.

Die Ferrotypplatte wird in derselben Weise, wie wir es gelegentlich des nassen Collodion-Verfahrens S. 230 u. ff. beschrieben haben, collodionirt, gesilbert und entwickelt.

Als Entwickler dienen Eisenlösungen, welche das Bild sehr zart und mit heller Farbe herausbringen; sie haben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Eisenvitriol	1 Th.	13 g	6 g	$2^1/_2$ g
Wasser	16 „	420 g	100 ccm	100 ccm
Essigsäure	1 „	—	8 „	2 „
Alkohol	1 „	22 g	6 „	3 „
Salpetersäure	—	22 Tropfen	—	5 Tropfen
Kalisalpeter	—	—	1 g	1 g

1) Newton in Liverpool, 5. South John-Street, verkauft sie um 1 Pfd. St. 17 sh.

I. ist ein in Amerika und England sehr gebräuchliches Recept (Trask, Etabrooke, Heighway). II. Kleffel's Entwickler, welcher helleres Silber reducirt[1]). III. Monckhoven's Entwickler für mattweisses Silber. IV. Monckhoven's Entwickler für glänzende metallisch weisse Niederschläge; zu dem Entwickler IV werden vor dem Gebrauche auf obiges Quantum 1 ccm Silbernitratbad zugesetzt[2]). — Zusatz von etwas Schwefelsäure zu einem der Entwickler macht die Farbe des Silberniederschlages weisser.

Sehr schöne Resultate liefert eine Mischung von altem, schon einmal gebrauchtem Entwickler mit frischem. Zu diesem Zwecke fängt man den von der Platte während des Entwickelns abfliessenden Entwickler in einer Schale auf und filtrirt ihn dann vor dem neuerlichen Gebrauche durch Papier oder Baumwolle; man mischt dann 2 Theile alten Entwickler mit 1 Theil neuen. Für zu lange Expositionen nimmt man mehr vom alten Entwickler, im entgegengesetzten Falle verfährt man umgekehrt.

Die Bäder mit Salpeter oder Salpetersäure geben weisses Silber, sind aber geneigt dem reducirten Silber einen metallischen Glanz zu geben, welcher den Ferrotypen einige Aehnlichkeit mit den Daguerreotypbildern verleiht, was jedoch mitunter mangelhaft erscheint.

Die Entwickelung der Ferrotypen muss im richtigen Augenblicke unterbrochen werden; man beurtheilt das Bild in der Daraufsicht, was bei einiger Uebung leichter als bei Glasnegativen erscheint.

Als Fixationsmittel dient Cyankalium, welches das Bild brillanter als Fixirnatron[3]) macht.

Ein zu lange entwickeltes Ferrotyp erscheint nach dem Fixiren monoton. Man übergiesst es dann mit Cyankalium, dem etwas Jodtinctur zugesetzt wurde (vergl. S. 277); dadurch werden die Schatten klar und treten kräftig hervor.

Durch Behandeln mit Quecksilberchlorid kann man schöne Weissen erhalten; es gilt hier Alles, was auf Seite 353 darüber erwähnt ist.

Das fixirte Bild wird mit Brunnenwasser gut gewaschen, schliesslich mit destillirtem Wasser oder Regenwasser gut abgespült[4]), getrocknet und lackirt.

---

1) Kleffel's Handbuch der pract. Phot. 1880. S. 398.

2) Monckhoven's Traité général de Phot. 1880 S. 71.

3) Wenn man mit Fixirnatron fixirt, taucht man das Bild zuvor in schwaches Salzwasser; die Weissen werden dadurch schöner.

4) Hartes Wasser hinterlässt nach dem Eintrocknen weisse Flecken und zwar infolge der zurückbleibenden Kalksalze.

Manche empfehlen hierzu gewöhnlichen Negativlack, z. B. reinen weissen Schellack-Firniss (s. S. 279), welcher in der That sehr gut entspricht, wenn er farblos (aus gebleichtem Schellack) ist; er wird auf die erwärmte Platte aufgetragen. Gewöhnlicher Negativlack macht die Bilder oft gelblich. Gute Resultate liefert auch Benzinfirniss, welcher kalt aufgetragen wird. Man löst 120 g gepulvertes und getrocknetes Dammarharz in 1 Liter Benzin. Die Platte braucht nicht erwärmt zu werden, soll aber ganz trocken sein. Es ist bemerkenswerth, dass ein wenig Wasser den Lack trüber macht.

Man hat auch vorgeschlagen dem Firniss etwas Fuchsin oder Anilinviolett zuzusetzen, um den gelblichen Stich der Lichter zu vermeiden [1]).

Ferrotypen können mit Carmin und Fleischfarbe (Staubfarbe) colorirt werden. Man braucht einige sehr feine weiche Pinsel zum Auftragen der Farbe auf die Collodionschicht. Hierauf stäubt man mittels eines grossen Pinsels die überschüssige Farbe ab. Man kann auch mit Wasserfarben coloriren, wenn man die Ferrotypen vor dem Trocknen mit einer dünnen Gummilösung übergiesst. Hierauf wird gefirnisst.

Als Apparate zur Aufnahme dienen meistens sogen. Multiplicator-Apparate, wie wir solche schon im Bd. I, Abth. II, S. 440 beschrieben haben. Man erhält dadurch mit einer Exposition mehrere Bilder.

Fig. 149 bis 135 zeigt eine ältere Ferrotyp-Camera [2]) mit vier Objectiven. Fig. 149 zeigt die Rückseite derselben mit den Scheidewänden für jedes Objectiv und der Visirscheibe. Fig. 150 macht das Seitenthürchen zum Richten jedes einzelnen Objectives und Fig. 151 die Vorderseite, welche durch eine Klappe schliessbar ist, ersichtlich. Die Cassette, Fig. 152, kann die Platte durch Verschiebung zweimal zur Exposition bringen, so dass 8 Bilder auf einer Platte entstehen, Fig. 153. (Ausführliche Beschreibung s. Bd. I, Abth. II dieses Werkes S. 440 u. ff.).

In Fig. 154 und 155 ist eine neuere amerikanische Ferrotyp-Camera mit neun auf einer Metallplatte befestigten Objectiven, ausziehbarer Balgcamera und Vorrichtung zum Verschieben der Cassette abgebildet [3]).

Die Ferrotypen werden meistens in ganz kleinem, sogen. Bijou-Formate (englisch „gems") von ungefähr $2 \times 2^1/_2$ cm, oder auch in dem etwas grösseren Victoria- oder Elisabeth-Formate von $2^3/_4 \times 4^3/_4$ cm

1) Phot. Archiv. 1878. S. 20.

2) Schaeffner in Paris (Passage du Buisson St. Louis) verkauft eine Ferrotyp-Camera mit 12 Objectiven um 120 fr., Liesegang in Düsseldorf complette Apparate um 60 Mark.

3) Preis bei Schaeffner (Paris) complett 250 fr.

bis 4×5 cm Bildgrösse aufgenommen; wozu in Amerika noch oft die „Imperial Card“ oder das „Cabinet“ von noch grösseren Dimensionen kommt. Die Apparate sind dann häufig so eingerichtet, dass man z. B.

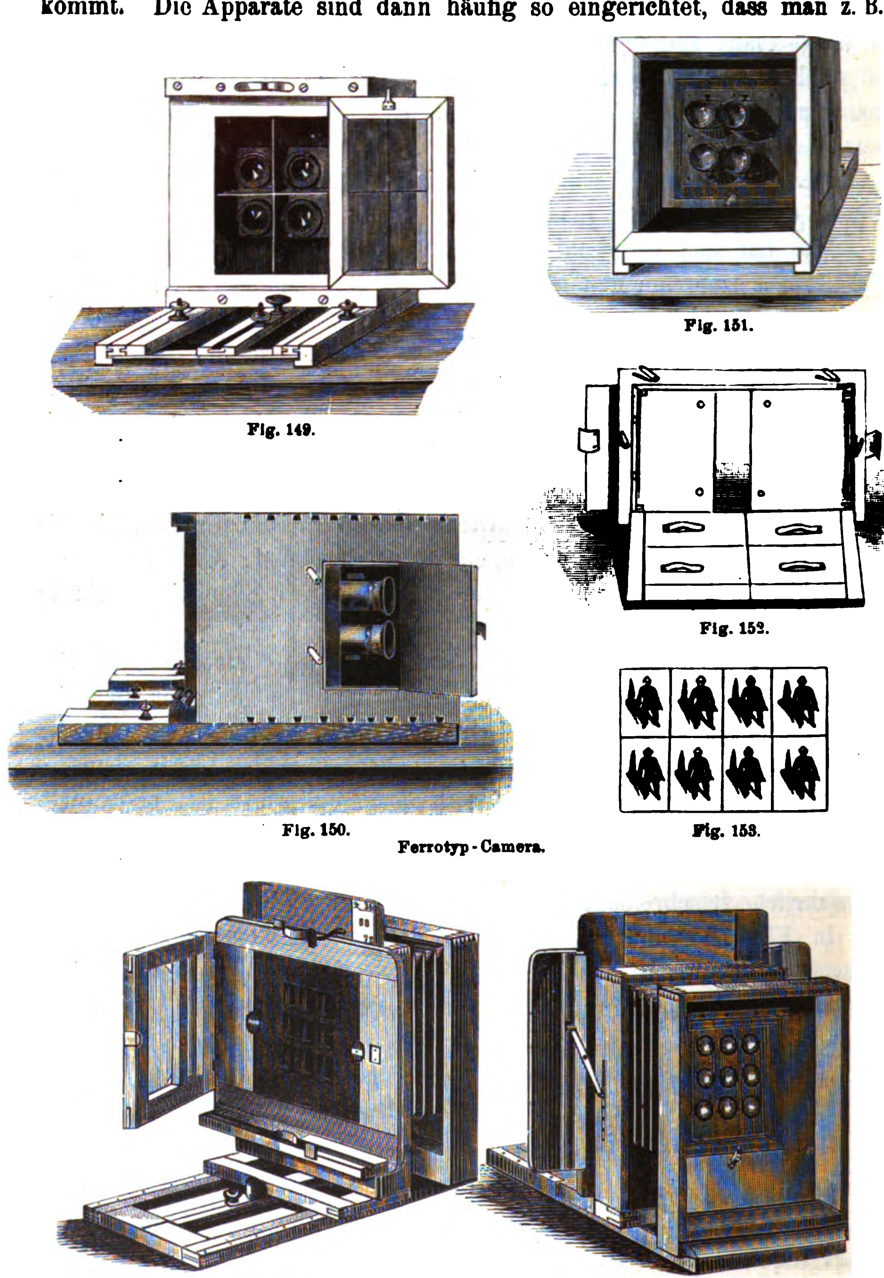


Fig. 149. Fig. 150. Fig. 151. Fig. 152. Fig. 153.

Ferrotyp-Camera.

Fig. 154. Fig. 155.

Amerikanische Ferrotyp-Camera.

neun Victoria-Porträte auf einmal auf Platten von 127 × 178 mm aufnimmt oder 36 Bijou-Porträte nach viermaliger Cassetten-Verschiebung [1]).

Werden die Ferrotypen wie gewöhnlich mit Objectiv und Camera aufgenommen, so erscheint das Bild verkehrt (das Rechte nach links gekehrt), ähnlich wie dies bei Daguerreotypen (s. diesen Band S. 109) der Fall ist. Man muss dann mittels Spiegeln oder Prismen das Bild umkehren (vergl. Bd. I, Abth. II, S. 174).

Meistens wird dieser Umstand nicht berücksichtigt, ausser z. B. beim Militär, wo der Säbel auf die andere Seite gegeben werden muss etc.

Bei einzelnen grösseren Ferrotypbildern kann man, wie erwähnt, mittels Prismen oder Spiegeln das Bild umkehren, weil oftmals eine Seite eines Menschen charakteristische Merkmale hat. Eine solche Anordnung zeigt Fig. 133, in welcher auch die Vorrichtung für Medaillon-Ferrotypen abgebildet ist.

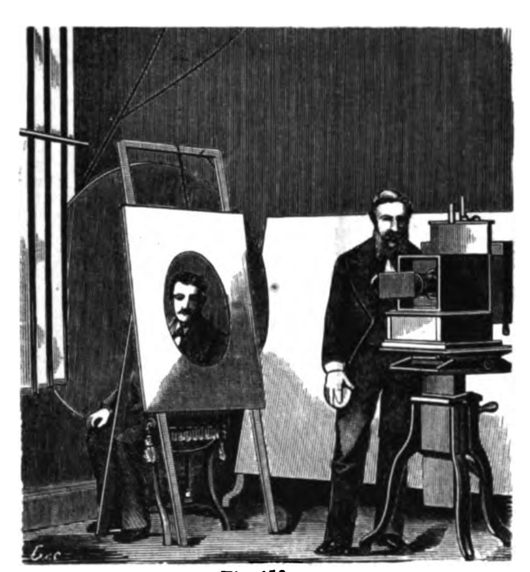


Fig. 156.
Herstellung von Medaillon-Ferrotypen unter Anwendung eines Umkehrungsprismas.

Medaillon-Ferrotypen lassen sich mittels eines ovalen Ausschnittes in einem grossen Stück grauer Pappe herstellen, das auf einem Stativ befestigt ist (Fig. 156). Dieses wird dicht an den Sitzenden und scharf in den Brennpunkt gestellt, so dass das Bild durch das Oval scharf abgeschnitten wird. Der eine Rand des Ovals kann eine auf demselben markirte weisse Linie und der andere Rand eine dunkle Linie haben, ähnlich wie diejenigen, welche bei dem Abdrucken des Medaillons sich bilden. — Man kann auch Medaillon-Bilder mit hellem Hintergrunde und schwarzem Rande herstellen, wenn man die ovale Maske nicht zwischen Camera und Figur, sondern in die Camera vor die Platte legt.

Vignetten-Ferrotypen kann man dadurch herstellen, dass man einen weissen Schirm mit einem ovalen, halbovalen, birnförmigen Ausschnitte und strahlenförmig ausgezackten Rändern (Fig. 157) zwischen den Sitzenden und die Linse in einer solchen Entfernung von der

---

1) Preis bei Schaeffner (Paris) complett 250 fr.

letzteren stellt, dass er sich ganz ausserhalb des Brennpunktes befindet. Die gezähnten Ränder erscheinen auf der Visirscheibe unscharf und verschwommen und geben auf diese Weise einen abschattirten Uebergang. Der Rahmen lässt sich auf- und niederschieben und kann auch an einem Kopfhalter mit zwei Gelenken befestigt sein.

Wird eine Vignette auf einem dunklen Hintergrunde hergestellt, so muss der Rahmen so angebracht sein, dass er sich im Schatten befindet, damit er mit der Tiefe des Schattens des Hintergrundes übereinstimmt. Dies lässt sich erreichen, dass man den Rahmen von dem Lichte wegwendet, vorausgesetzt, dass es nicht der Gestalt der Vignette Eintrag thut.

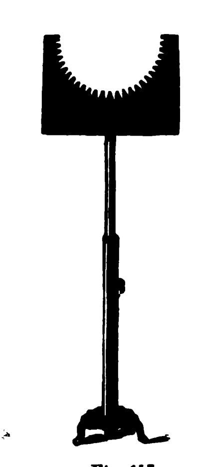




Fig. 157.
Schirm für Vignetten-Ferrotypen.



Fig. 158.
Einrahmung von Ferrotypen.

Das Fertigstellen der Ferrotypen erfordert besondere Sorgfalt. Dieselben werden nach dem Lackiren auf der Rückseite, resp. um die Ränder herum, mit Papier eingefasst. Es werden gummirte Papier-Vignetten (mit aufgedrückter Firma etc.) befeuchtet und auf die Rückseite der Ferrotypplatte mit einem reinen Tuche angepresst.

Vor dem Abliefern an das Publikum legt man die Bilder in Enveloppen oder Rahmen. Gebräuchlich sind gepresste Rähmchen aus Metall, Carton etc.

Fig. 158 stellt die sogen. „Philadelphia Carte Envelope" dar; sie besteht aus einem gepressten und mit Gold geränderten Cartonrahmen, in welchen von oben das Ferrotyp geschoben wird [1]. Eine andere Form ist Caterson's Ferrotyphalter [2], welchen Fig. 159 erläutert.

1) Von der Scovill Manufacturing Company New York.

2) Bei Atkinson in Liverpool käuflich.

Als Ständer für Ferrotypen (zu Auslagen in Schaufenstern etc.) kann die in Fig. 160 und 161 abgebildete kleine Vorrichtung dienen.

In neuerer Zeit (1893 und 1894) versuchte man Collodion-Ferrotypplatten in „Photographie-Automaten" zu verwenden; jedoch ist diese

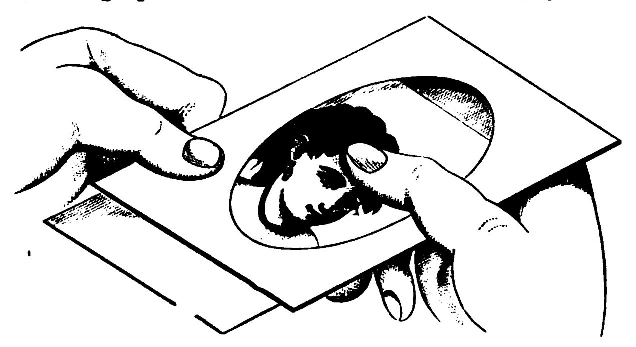


Fig. 159. Einrahmung von Ferrotypen.

Methode weniger practisch als die Beschickung der Automaten mit Gelatine-Trockenplatten und die Manipulation kann gefährlich werden, wie die Explosion eines solchen Collodion-Ferrotyp-Automaten in der

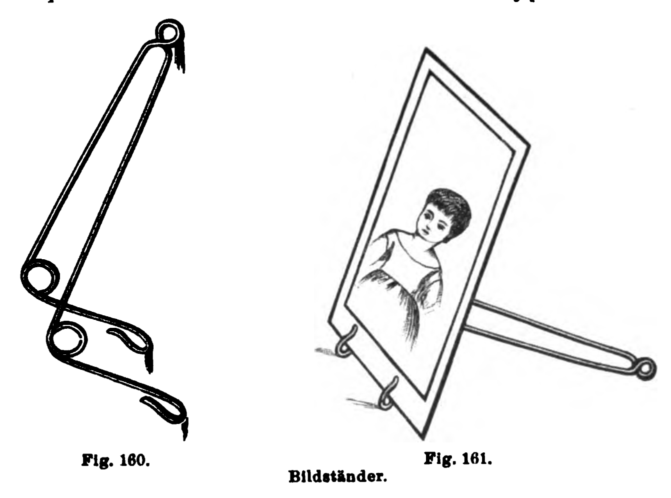


Fig. 160. Fig. 161.
Bildständer.

Lemberger Ausstellung (Galizien, Sommer 1894), bei welcher der beaufsichtigende Photograph das Augenlicht verlor, bewies.

Die Ferrotypen sind sehr haltbar, wenn der Firniss von guter Beschaffenheit war. Man hat sie nach 15 Jahren unverändert gefunden, ohne dass sie vergilbt oder verblasst waren, wie dies bei Albuminpapierbildern oft vorkommt.

Collodion-Emulsionen, Collodion-Trockenplatten und das orthochromatische Collodionverfahren.

ZWANZIGSTES CAPITEL.

DIE CHEMISCHE GRUNDLAGE DES VERFAHRENS MIT BROMSILBER-COLLODION.

Literatur:

Abney, Photography with Emulsions. 1883. — Chardon, Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent pur. 1877. — Taylor, A manual of photographic chemistry. 1883. (9. Auflage von Hardwich's Manual.) — Fabre, La Photographie sur plaque sèche; Emulsion au coton-poudre avec bain d'argent. 1880. (Auch Photographische Correspondenz. 1880. S. 216 u. ff.) — Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884. — Hübl, Die Collodion-Emulsion. 1894.

Die Collodion-Emulsion zu Negativaufnahmen ist gegenwärtig durch die Gelatine-Emulsion verdrängt worden. Die hohe Empfindlichkeit der letzteren übertrifft die erstere um das 10—100fache; allerdings lassen sich mit Collodion-Emulsion sehr hübsche Landschaftsaufnahmen herstellen und Reproductionen von Bildern von grosser Schönheit erhalten. Die geringe Empfindlichkeit macht ihre Verwendung zu Porträtaufnahmen gegenwärtig nahezu unmöglich, indem kaum die Empfindlichkeit nasser Collodionplatten auf diesem Wege bis jetzt zu erreichen ist.

Von grosser Bedeutung ist dagegen die orthochromatische Collodion-Emulsion für die Reproductionstechnik geworden, indem sich farbentonrichtige Negative nach Gemälden etc. in ausgezeichneter Weise herstellen lassen, welche an Klarheit und Brillanz die Gelatine-Emulsionsplatten übertreffen. Ferner liegt in dem raschen Entwickeln, Fixiren und Auswaschen der Schicht ein grosser Vorzug vor dem Gelatineverfahren. Ferner ist die Collodion-Emulsion im Vorrathe herzustellen und der Photograph kann in wenigen Stunden die benöthigten Plattengrössen sich selbst mit Emulsion präpariren. Deshalb schenkt man der Collodion-Emulsion gegenwärtig mehr Beachtung als vor einigen Jahren und es soll hier näher auf Theorie und Praxis dieses Verfahrens eingegangen werden.

I. Geschichte des Bromsilber-Collodions.

Die Idee, eine lichtempfindliche Silbersalz-Emulsion zu erzeugen, welche ein sensibilisirendes Bad überflüssig macht, wurde bereits vor mehr als 40 Jahren ausgesprochen. Im Jahre 1853 schrieb Gaudin· „Die ganze Zukunft der Photographie scheint in einem lichtempfindlichen Collodion zu liegen, welches man in eine Flasche thun und auf Glas, Papier etc. ausgiessen kann, um damit unmittelbar oder am anderen Tage positive oder negative Bilder zu erhalten [1]." Offenbar schwebte ihm schon damals die Jod- und Chlorsilber-Emulsion vor, welche er im April 1861 beschrieb und damals „Photogène" nannte [2]) und durch Vermischen von Jodsalzcollodion (resp. Salmiakcollodion) mit Silbernitrat oder Fluorsilber darstellte. Diese erste Collodion-Emulsion im eigentlichen Sinne des Wortes fand Gaudin mitunter so empfindlich, wie nasse Platten und glaubte sie mit besonderem Vortheil auf Papier in der Camera verwenden zu können. Für das Chlorsilber-Collodion, welches er mit Salmiak und Silbernitrat erzeugte, stellte er die Verwendung statt gewöhnlichem gesilberten Positivpapier in Aussicht.

Kurz zuvor (März 1861) hatte Bellini im Journal „L'Invention" eine ätheralkoholische Schellack- oder Sandarak-Lösung, welche Jodbromsilber nebst milchsaurem Silber und Jodeisen enthielt, zum Photographiren empfohlen. Zur selben Zeit tauchte der Emulsionsprocess auch in England auf, wurde aber geheim gehalten und Sutton schrieb wiederholt von den guten Resultaten, welche mit dem Processe ohne Silberbad von Capt. Dixon erhalten werden [3]); dieser Process wurde am 29. April 1861 in England privilegirt [4]).

Als brauchbares, selbständiges Verfahren tauchte das später so vielfach genannte Bromsilber-Emulsionsverfahren mit Collodion im September 1864 auf [5]). Diese Methode der „Photographie ohne Silberbad" wurde damals von B. J. Sayce und W. B. Bolton ausgearbeitet und später von ihnen genauer in den „Photographic News" beschrieben. In der späteren, nicht wesentlich veränderten Vorschrift vom Jahre 1865 beschreibt Sayce fast alle später versuchten Modificationen der Collodion-Emulsion, nämlich:

---

1) La Lumière, 20. August 1853.

2) Phot. News. 1861. Bd. 5, S. 403 und Phot. Notes 1861. Bd. 6, S. 156, nach La Lumière 15. April 1861. Gaudin gab bereits Andeutungen zur Herstellung von Photogène mit Collodion und Gelatine.

3) La Lumière. 1861. S. 37.

4) Patent Nr. 1074. Abridgements of specifications relating to Photography. Part. II.

5) Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 100, 1865. Bd. 2, S. 61. Phot. Corresp. 1865. S. 333, nach Phot. News 1865. S. 305.

1. Abreiben von Bromsalz-Collodion mit festem gepulvertem Silbernitrat.

2. Eintragen des zuvor in Alkohol gelösten Silbernitrates in das Bromsalz-Collodion.

3. Präcipitiren einer wässerigen Bromkalium-Lösung mit Silbernitrat, Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol, bis alles Wasser entfernt ist, und Emulsioniren des Niederschlages im Collodion. Es war also von Sayce schon 1865 die Idee des separaten Fällens und Waschens des Bromsilbers und dessen nachträgliche Emulsionirung gegeben. Denselben Versuch hat auch Carey Lea 1874 beschrieben[1]) und überdies theilte de Lafollye im Jahre 1879 dieselbe Methode als Neuigkeit mit[2]).

Im Jahre 1864 gaben Sayce und Bolton an, dass die mit überschüssigem löslichen Bromid dargestellte Collodion-Emulsion sehr unempfindlich sei, wenn nicht ein Sensibilisator vorhanden war. Sie badeten deshalb die Platten in Tannin, Gallussäure, Traubenzucker etc. Schon damals war der Nutzen des Waschens der Emulsion bekannt.

Weil die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Emulsion empfindlicher ist, gab Bolton 1865 schon eine derartige Vorschrift für Collodion-Emulsion[3]).

Die Bromsilber-Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss wurde anfangs immer mit einem „Präservativ" combinirt. Sutton veröffentlichte zuerst 1871 einen Bromsilber-Collodionprocess[4]) ohne Präservativ, der bloss in einer ungewaschenen, mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellten Emulsion bestand.

Wortley trat zuerst 1876 mit vielem Nachdrucke der Meinung entgegen, dass ein Präservativ unter allen Umständen günstig wirkt; er fand, dass die organische Substanz bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbernitrat in der Emulsion keine Steigerung der Empfindlichkeit verursacht[5]). Diese Ansicht wurde von H. W. Vogel ebenfalls ausgesprochen und drang schliesslich durch. Auch Warnerke legte diese Beobachtung seinem von der Association Belge de Photographie gekrönten Verfahren zu Grunde[6]), welches im Allgemeinen nichts Neues bot (vergl. S. 395).

Lea und Newton machten 1875 die Entdeckung, dass man eine empfindliche Collodion-Emulsion herstellen kann, wenn man das

1) Brit. Journ. of Phot. 1874. S. 133 und 145. Phot. Mitth. 1874. Bd. II, S. 20
2) Bull. Soc. franç. 1879, S. 156.
3) Phot. Archiv. 1866. S. 53.
4) Brit. Journ. of Phot. 1871. S. 312.
5) Brit. Journ. of Phot. 1876. S. 65.
6) Bull. Assoc. Belge. 1877. Bd. 4, S. 35. Phot. Corresp. 1878. S. 235. Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 301.

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat reifen lässt, worauf man das überschüssige Silbernitrat durch Hinzufügung von Chlorcobalt oder Chlorcalcium hinwegnehmen kann[1]). Dieses Princip benützte Chardon zu einem von der „Société Française de Photographie" gekrönten Process[2]).

Bardy zeigte zuerst, dass man mit Erfolg mit Collodion-Emulsionen arbeiten kann, bei welchen nicht Aetheralkohol, sondern andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Eisessig, Aceton etc. in Anwendung kommen[3]).

Schon die Entdecker des Bromsilber-Emulsions-Verfahrens wendeten gleich zu Beginne ihrer Versuche die alkalische Pyrogallus-Entwickelung an, welche Russel im Jahre 1862 zuerst angegeben hatte[4]).

Eder zeigte 1879, dass der Eisenoxalat-Entwickler und der Soda-Entwickler sehr gut wirken.

Die orthochromatische Collodion-Emulsion wurde von Dr. E. Albert in München eingeführt, welcher seit dem Jahre 1882 Gemäldereproductionen mittels einer derartigen Methode ausführte, ohne die Darstellungsweise seiner Emulsion bekannt zu geben. Da er aber die Emulsion (1888) in den Handel brachte, so ergab sich, dass er eine reine Bromsilbercollodion-Emulsion verwendete, welche an und für sich sehr unempfindlich war und keinen Sensibilisator enthielt, sondern erst unmittelbar vor dem Gebrauche mit einer Lösung von Eosinsilber versetzt wurde, wodurch die Emulsion sehr empfindlich wird und orthochromatische Wirkung erhält. Weitere Untersuchungen stellte hierüber Eder an (Phot. Corresp. 1888. S. 231 und 234), dann unter dessen Anleitung Dr. Jonas, welcher seine Methode in der Phot. Corresp. 1891 genau publicirte[5]) und insbesondere Baron Hübl, welcher seine Methode in einer selbständigen Broschüre: „Die Collodion-Emulsion" (1894) beschrieb. Gegenwärtig ist die orthochromatische Collodion-Emulsion in den meisten grossen Reproductionsanstalten im Gebrauche, da sie bessere Resultate für Druckzwecke gibt als die Gelatine-Emulsionsplatten.

Chlorsilber-Collodion zum Copirverfahren (ohne Entwickelung) war 1865 durch Wharton-Simpson bekannt gemacht worden[6]) (siehe bei Copirverfahren), nachdem bereits Gaudin darüber im Jahre 1861 Andeutungen gemacht hatte (s. S. 368).

---

1) S. S. 388 in diesem Hefte.

2) Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent, Paris. 1877.

3) Phot. Corresp. 1879. S. 177, aus Bull. Soc. franç. 1879. S. 210.

4) Brit. Journ. of Phot. 15. November 1862.

5) Auch Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1892. S. 35.

6) Phot. Archiv. 1865. S. 184. Phot. Corresp. 1865. S 247; aus Phot. News. 1865. S. 121

II. Bemerkungen über die Bildung von Collodion-Emulsionen.

Das Collodion hat, wie viele andere dickflüssige Lösungen, das Vermögen, feine Niederschläge, welche sich aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen bald zu Boden setzen, lange Zeit suspendirt zu halten und zwar in einer so feinen und gleichmässigen Vertheilung, dass eine Emulsion entsteht, welche mit freiem Auge keine Körnchen oder Pünktchen zeigt. Am leichtesten gelingt die Vertheilung unlöslicher Silbersalze zu einer Emulsion, wenn man die Lösungen zur Erzeugung des Niederschlages im Collodion selbst mischt und dabei heftig schüttelt (s. S. 401).

Löst man ein lösliches Bromid, Jodid oder Chlorid in Collodion auf und setzt dann allmählich alkoholische Silbernitrat-Lösungen zu, so entsteht Brom-, Jod- oder Chlorsilber, welches sich im Collodion zu einer milchigen Flüssigkeit von solcher Feinheit vertheilt, dass der Niederschlag in der Emulsion ungehindert durch Filtrirpapier geht.

Chlorsilber-Emulsionen und namentlich Bromsilber-Emulsionen bilden sich auf die erwähnte Art leicht. Dagegen fällt beim Vermischen von Jodsalz-Collodion mit ähnlicher Silbernitrat-Lösung das Jodsilber zu Boden und ist schwer in Suspension zu halten. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist oft ganz klar. Dieses Gemenge von flockigem Jodsilber kann man durch zwei Minuten anhaltendes kräftiges Schütteln emulsioniren, wie Carey Lea[1]) zuerst zeigte. War das Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden (Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium etc. würde viel zu wenig lichtempfindlich sein), so zeigt sich der Niederschlag vor dem Schütteln entschieden gelb; er wird jedoch in der fertigen Emulsion vollständig weiss. Uebergiesst man mit der Flüssigkeit im erst erwähnten Zustande eine Platte, so bekommt man eine körnige gelbe Schicht.

Für das Negativverfahren hat nur die Bromsilber-Emulsion oder eine Chlorbrom-Emulsion practische Bedeutung. In der Praxis werden mehrere Arten der Präparation von Collodion-Emulsionen verwendet. 1. Man giesst die Silberlösung in das Bromcollodion oder 2. ein Bromsalz in Silbercollodion oder 3. auch Bromcollodion in alkoholische Silbernitrat-Lösung[2]), welchen letzteren Weg der Verfasser am wenigsten empfiehlt, weil es bei manchen Collodionsorten (den stärker nitrirten) vorkommt, dass sie beim Zusammentreffen mit dem Alkohol (welcher zur Lösung des Silbernitrates wasserhaltig ist) gallertartig ausfallen, wobei die Emulsification unregelmässig verläuft. Die ältere Methode,

---

1) Brit. Journ. 1875. 111. Phot. Corresp. (1875.) S. 139.

2) Bardy; Audra, Phot. Corresp. (1877.) S. 221. Bull. Soc. franç.

festes fein gepulvertes Silbernitrat mit dem Bromcollodion zu schütteln, ist weniger zu empfehlen, weil in diesem Falle die Emulsion (der schweren Löslichkeit des Silbernitrates zufolge) sich sehr langsam bildet, ferner das gepulverte Silbersalz von einer Bromsilberkruste eingehüllt wird, wodurch eine vollständige Umsetzung sehr schwer gemacht wird; gewaschene Emulsionen, nach dieser Methode dargestellt, sind aber dennoch gut brauchbar.

Ferner kann man die Emulsion mittels neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lösungen herstellen, wobei der Charakter der damit hergestellten Bilder, insbesondere auch die Schleierbildung beim Entwickeln, beeinflusst wird, wie weiter unten erwähnt werden wird; ammoniakalische Emulsionen stellt man stets mit überschüssigem löslichen Bromid her; sie sind etwas empfindlicher, als jene ohne Ammoniak, jedoch gleicht der Zusatz von Silbernitrat oder Eosinsilber die Empfindlichkeitsdifferenz so ziemlich wieder aus.

III. Ueber Verhältnisse der Chemicalien bei der Darstellung von Collodion-Emulsion und über die Probe auf überschüssiges Silbernitrat oder Bromsalz.

Bei der Herstellung von Emulsion handelt es sich um möglichst feine Vertheilung von Bromsilber und das Vermeiden einer flockigen Ausscheidung von Bromsilber; ferner um das richtige Verhältniss von löslichem Bromsalz (resp. Chlorsalz) zum Silbernitrat, von Pyroxylin zum Collodion und um die richtige Zusammensetzung der Lösungsmittel.

Es kann das Bromsilber sich im Collodion flockig ausscheiden, wenn die Bromsalz- und Silbernitrat-Lösungen zu concentrirt waren oder man beide zu rasch mischte. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat bilden sich Flocken seltener, als mit überschüssigem löslichen Bromid[1]). Bei hinreichender Verdünnung entstehen feine Emulsionen, besonders wenn sowohl das Bromsalz als das Silbernitrat vor dem Mischen mit Collodion versetzt waren und auf diese Weise der Bromsilber-Niederschlag in dickflüssiger Lösung entsteht; auch Erwärmen ist dem Entstehen eines feinzertheilten Niederschlages günstig; bei 0 Grad C. entstehen sehr leicht grossflockige Niederschläge.

Besonders fein wird die Emulsion, wie Jonas zeigte[2]), wenn man das Bromsalz mit Collodion unter Zusatz von Essigsäure mischt und

1) Entsteht ein flockiger Niederschlag bei Gegenwart von überschüssigem löslichen Bromid, so kann man die Flocken nur sehr schwer durch heftiges Schütteln emulsificiren und gibt diese Emulsion lieber verloren. Nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat emulsificiren sich aber die Flocken beim Schütteln bald wieder.

2) S. Phot. Corresp. 1891; Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1892. S. 35.

dann eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat in Alkohol zusetzt; das aus ammoniakalischer Silberlösung unter diesen Verhältnissen gefällte Bromsilber gibt sehr feinkörnige Emulsionen, welche sich nicht flockig ballen, auch dann nicht, wenn überschüssiges Bromid zugegen ist. Der Zusatz von Essigsäure kann so berechnet werden, dass nach beendigtem Mischen die Emulsion schwach sauer reagirt.

(Ueber ammoniakalische Emulsionen vergl. Seite 380.)

Man hat verschiedene Arten von Collodionwollen für Emulsionen empfohlen und zwar meistens sogen. kurzfaserige, d. h. solche, welche bei hoher Temperatur dargestellt sind und mürbe Collodionhäutchen geben.

Der Verfasser legt auf die Sorte der Collodionwolle nicht allzugrossen Werth und hat sich überzeugt, dass man mit jeder Collodionwolle, welche zum nassen Collodionverfahren tauglich ist, auch gute Emulsionen herstellen kann. Allerdings lassen mürbe Collodionhäutchen den Entwickler rascher eindringen, als lederige und zähe; aber für orthochromatische Collodion-Emulsionen, welche in feuchtem Zustande exponirt und entwickelt werden, sind die letzteren Sorten sogar besser, weil die Schichten fester haften.

Im Allgemeinen ist es empfehlenswerth den Alkohol und Aether sowohl während des Mischens der Emulsion, als auch beim schliesslichen Auflösen der fertigen getrockneten Collodion-Emulsion zu gleichen Theilen oder einen geringen Aether-Ueberschuss nehmen.

Man hüte sich, unnütz viel Wasser zum Auflösen des Silbernitrats etc. zu nehmen, weil ein Uebermass das Collodion schleimig macht, was auch während des Mischens schlecht ist; in diesem Falle muss man überschüssigen Aether zufügen, um wieder eine homogene Flüssigkeit herzustellen.

Das Verhältniss von Collodionwolle zum Bromsilber ist nicht ohne Einfluss: Zu viel von ersterer bewirkt Dünnheit und Flauheit der Bilder; zu viel von Bromsilber wird durch allzu wenig Collodionwolle nicht gehörig festgehalten und setzt sich rasch in der Flasche zu Boden oder gibt unegale Schichten. Bromsilber kann aber jedenfalls vorherrschen [1]). Auf je 1 g Collodionwolle können ungefähr 1,5 bis 3 g Bromsilber kommen, oder auf 1 Liter Collodion-Emulsion beiläufig 50 g Bromsilber. Silberarme Emulsionen geben dünne Schichten und kraftlose, flaue Negative. — Emulsionen, welche bei gleichem Bromsilbergehalt sehr

---

1) Collodion-Emulsionen werden meistens mit wenig Pyroxylin dargestellt. Abney empfiehlt sogar dieselben aufgelöst lange stehen zu lassen bis sich das Bromsilber zu Boden setzt, dann die obere Flüssigkeit zur Hälfte abzugiessen und das gleiche Quantum Alkoholäther zuzusetzen (Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 279).

viel Collodionwolle enthalten, liefern transparentere Schichten, als solche mit geringerem Gehalt an Collodionwolle; bei steigendem Gehalte an farblosem Bindemittel sinkt die Deckkraft der Emulsion, wie insbesondere Gaedicke zeigte (Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1892. S. 100).

Bei der Herstellung einer Emulsion muss man genaue Kenntniss haben, in welchen Gewichtsverhältnissen sich das Bromsalz und das Silbernitrat wechselseitig umsetzen, d. h. man muss die „äquivalenten Gewichtsmengen" kennen. Dieselben lassen sich mit Leichtigkeit aus den chemischen Formeln berechnen; allein der Bequemlichkeit halber mag hier eine Tabelle Platz finden, welche angibt, wieviel 170 Gewichtstheile Silbernitrat von verschiedenen Brom-, Jod- und Chlorsalzen zur Umsetzung verbrauchen. Hierbei ist Reinheit der Chemikalien vorausgesetzt.

170 Gewichtstheile Silbernitrat erfordern zur völligen Umsetzung in Bromsilber, beziehungsweise Chlor- oder Jodsilber folgende äquivalente Mengen von Salzen:

119,1 Gewichtstheile Bromkalium (KBr),
139 „ krystallisirtes Bromnatrium ($NaBr + 2\,H_2O$),
103 „ wasserfreies Bromnatrium ($NaBr$),
98 „ Bromammonium (NH_4Br),
136 „ wasserfreies Bromcadmium ($CdBr_2$),
172 „ krystallisirtes Bromcadmium ($CdBr_2 + 4\,H_2O$),
112,5 „ Bromzink ($ZnBr_2$),
126,33 „ Bromammoniumcadmium ($2\,NH_4Br \cdot 2\,CdBr_2 + H_2O$)[1]),
166,1 „ Jodkalium (KJ),
145 „ Jodammonium (NH_4J),
183 „ Jodcadmium (CdJ_2),
159,5 „ Jodzink (ZnJ_2),
74,6 „ Chlorkalium (KCl),
58,5 „ Chlornatrium ($NaCl$),
53,5 „ Chlorammonium (NH_4Cl),
55,5 „ Chlorcalcium ($CaCl_2$),
109,5 „ krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,H_2O$),
47,5 „ Chlormagnesium ($MgCl_2$),
101,5 „ krystallisirtes Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6\,H_2O$),
79,2 „ Chlorstrontium ($SrCl_2$),
133,2 „ krystallisirtes Chlorstrontium ($SrCl_2 + 6\,H_2O$),
68 „ wasserfreies Chlorzink ($ZnCl_2$),
119 „ krystallisirtes Chlorcobalt ($CoCl_2 + 6\,H_2O$),
85,25 „ krystallisirtes Chlorkupfer ($CuCl_2 + 2\,H_2O$).

(Ueber die Löslichkeit dieser Salze in Wasser, Alkohol und Aether s. die Tabelle im II. Bande S. 213.)

1) Dargestellt durch Auflösen von 350 Th. krystallisirtem Bromcadmium und 100 Th. Bromammonium in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation.

Absolut genaue Umsetzung des Bromsalzes und Silbernitrats erscheint fast unmöglich; es wird bald der eine, bald der andere Bestandtheil vorwalten. Es erscheint demzufolge sicherer, die Vorschriften zur Emulsionsbereitung so zu berechnen, dass je nach Bedarf ein bestimmter Bestandtheil sich mit Sicherheit im Ueberschuss befindet.

Um sich zu überzeugen, ob in einer Collodion-Emulsion das Bromsalz oder Silbernitrat vorherrscht, nimmt man folgende Probe vor:

Man giesst einige Cubikcentimeter Emulsion in das fünffache Volumen destillirtes Wasser, schüttelt und filtrirt ab. Das Filtrat theilt man in zwei Theile. Zu einem Theile fügt man einige Tropfen Bromkalium-Lösung; trübt sich die Flüssigkeit, so war überschüssiges Silbernitrat vorhanden. Zum anderen Theile gibt man etwas reine Silbernitrat-Lösung; eine Trübung zeigt überschüssiges lösliches Brom- oder Chlorsalz an. War die Emulsion beim Mischen ammoniakalisch, so ist es empfehlenswerth, das Filtrat zuvor mit verdünnter Salpesersäure schwach anzusäuern.

Weniger genau, aber bequemer und für die Praxis ausreichend, ist folgende Probe: Man gibt in eine Eprouvette einige Cubikcentimeter einer Lösung von reinem (chlorfreien) neutralen chromsauren Kali und gibt einige Tropfen der Emulsion hinein. Färbt sich die ausgeschiedene Emulsion röthlich, so war Silbernitrat zugegen [1]). Man kann auch einige Tropfen der Emulsion auf einer Glasplatte ausbreiten und mit der Chromsalz-Lösung zusammenbringen.

Es ist beachtenswerth, dass die Röthung von Silbernitrat mit neutralem chromsauren Kali bei Gegenwart von viel Säure nicht eintritt.

Spuren von Silbernitrat oder überschüssigem Chlorid lassen sich in gewaschenen Emulsionen auf analytischem Wege kaum erkennen, obschon das photographische Verhalten dadurch beeinflusst wird.

IV. Ueber den Einfluss verschiedener Bromsalze auf die Emulsion.

Zur Herstellung von Emulsion ist es nicht gleichgültig, welches Bromsalz man verwendet. Bromkalium ist zu schwer in Alkoholäther löslich; Bromcadmium wäre genug löslich, macht aber das Collodion schleimig. Besser ist Ammoniumcadmiumbromid. Bromzink gibt sehr gute Emulsionen und löst sich gut in Alkohol, leider ist es sehr zerfliesslich und nicht immer von genügender Reinheit. Der Verfasser benutzt meistens das von ihm entdeckte Doppelsalz Ammoniumcadmiumbromid ($2\,NH_4Br \cdot 2\,CdBr_2 \cdot H_2O$), worüber S. 213 und 214 des II. Bandes

1) Dieses bildet mit Kaliumchromat rothes chromsaures Silberoxyd.

dieses Werkes geschrieben wurde, sowie Bromammonium, welches sich wohl schwierig in Alkohol löst, aber dennoch reichlich genug, um Emulsionen damit herstellen zu können; es ist namentlich für ammoniakalische Emulsionen zu empfehlen, weil Ammoniak Cadmium- und Zinksalze fällt. Für nicht ammoniakalische Emulsionen ist Bromzink sehr vortheilhaft, weil es sahnige, gut deckende Bromsilberschichten gibt, welche besonders bei orthochromatischen Platten gute Dienste leisten.

Warnerke stellte Versuche mit verschiedenen Bromiden an[1]) und fand, dass in der Collodion-Emulsion sie in Betreff ihres Verhaltens folgendermassen zu ordnen sind (das empfindlichste, intensivste etc. voran):

I. Versuchsreihe. — Empfindlichkeit: Zink, Cadmium, Natrium, Eisen, Ammonium, Kalium, Brom, Uran.

Intensität: Brom, Zink, Uran, Ammonium, Cadmium, Natrium, Kalium, Eisen.

Schleierbildung: Cadmium, Eisen, Natrium, Ammonium.

Blaufärbung im directen Lichte: Zink, Cadmium.

Grünfärbung im directen Lichte: Eisen, Brom.

Empfindlichkeit für gelbes Licht: Zink, Kalium, Ammonium, Brom.

Warnerke bemerkt, dass Bromzink eine sehr sahnige und empfindliche Emulsion gibt, dass sich Bromkalium besonders durch die Klarheit beim Entwickeln auszeichnet.

Die II. Versuchsreihe enthält folgende Bromide:

Empfindlichkeit: Baryum, Calcium, Mangan, Lithium, Magnesium, Strontium, Methylal, Kupfer, Aethyl, Naphthalin.

Intensität: Kupfer, Lithium, Baryum, Magnesium, Strontium, Mangan, Methylal, Calcium.

Empfindlichkeit für gelbes Licht: Calcium, Naphthalin, Baryum, Strontium, Kupfer, Lithium, Mangan, Aethylal, Methylal.

Die Emulsion selbst erschien mit den Bromiden von Baryum und Methylal am stärksten opak, mit Lythium am dünnsten. Bromchinin coagulirte das Collodion. Schleierlos arbeiteten nur Calcium, Lithium und Strontium; alle anderen gaben Schleier. Mit der I. Versuchsreihe verglichen, erscheint Baryum noch empfindlicher als Zink; Strontium, Calcium und Lithium halten gleichfalls den Vergleich mit Zink aus. Kupfer ist klar und sehr hart, dürfte jedoch mit Cadmium combinirt gute Resultate geben.

Nach Bank ist Bromzink am besten, dann folgt Bromcadmium. Diese beiden geben sahnige dichte Emulsionen, Bromammonium und Bromkalium aber dünne[2]).

V. Ueber die geringere Lichtempfindlichkeit des Bromsilbercollodions verglichen mit Bromsilbergelatine.

Bromsilbercollodion konnte bis jetzt nicht mit jener Empfindlichkeit hergestellt werden, wie Bromsilbergelatine, ja es gelang kaum mit Sicherheit die Empfindlichkeit des nassen Collodionverfahrens zu erreichen. Allerdings wird Bromcollodion in Aetheralkohol durch Erwärmen empfind-

---

1) Journal Phot. Soc. of Great Britain. Phot. Corres. 1876. S. 49 und 151. Phot. News. 1876. S. 85 und 146.

2) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 236. Phot. Wochenbl. 1883. S. 163.

licher[1]), ebenso durch langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Gegenwart von Ammoniak; jedoch ist dieser Empfindlichkeitszuwachs nicht bedeutend und genügt nicht um Bromsilbergelatine zu erreichen.

Der Grund liegt nach H. W. Vogel[2]) darin, dass in Alkohol sowie in Aetheralkohol-Collodion eine andere Modification des Bromsilbers entsteht als in wässerigen Gelatinelösungen. Nämlich das erstere zeigt im Sonnenspectrum das Maximum der Empfindlichkeit im Indigoblau (Wellenlänge 430), das letztere im Hellblau (Wellenlänge 450) desselben. (Vergl. über die Wirkung des Sonnenspectrums Bd. I, Abth. I, S. 242.) Ferner lässt sich der in rein wässeriger Lösung hergestellte flockige Bromsilberniederschlag nur in Gelatine, der in rein alkoholischer Lösung dargestellte nur in Collodion emulsificiren. Das indigoempfindliche Bromsilber ist nach Vogel leichter durch Reductionsmittel reducirbar als das blauempfindliche, was jedoch nach der Erfahrung des Verfassers nicht allgemein giltig für alle Arten dieser Emulsionen ist.

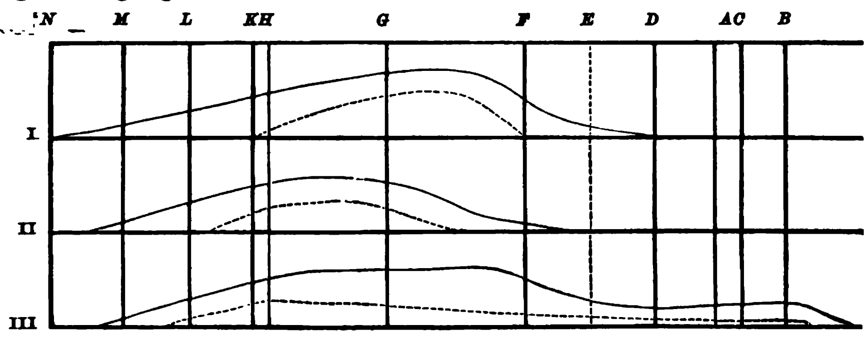


Fig. 162. Wirkung des Sonnenspectrums auf I. Bromsilbergelatine. — II. Gewöhnliches Bromsilbercollodion. — III. Rothempfindliches Bromsilbercollodion.

Nach der Ansicht des Verfassers kommt die Anwesenheit der als Sensibilisator wirkenden Gelatine in der Bromsilbergelatine-Emulsion zu Gunsten der Lichtempfindlichkeit der letzteren in Betracht.

Einige andere früher angenommene Unterscheidungsmerkmale, wie grössere Wirkung optischer und chemischer Sensibilisatoren, erwiesen sich als unhaltbar.

Der Verfasser hat Bromsilbercollodion und Bromsilbergelatine dem Sonnenspectrum exponirt und Vogel's Angaben über die verschiedene

1) Nach Farmer stieg beim Kochen mit Rückflusskühler die Empfindlichkeit von Bromsilbercollodion (mit Aetheralkohol) aufs doppelte, war aber noch immer 32 mal geringer als gekochte Bromsilbergelatine (Brit. Journ. Phot. 1883. S. 342. Phot. Wochenbl. 1883. S. 230).

2) Phot. News. 1883. S. 426. Phot. Wochenbl. 1883. S. 255. Ferner mehrere Abhandlungen in Phot. Mitth. Bd. 18, S. 36; Bd. 19, S. 32, 72, 85, 94, 108, 119. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1883. Bd. 16, S. 1170.

Empfindlichkeit gegen Spectralfarben bestätigt gefunden. Fig. 162, Curve 1, zeigt die Wirkung des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine (die punktirte Curve entspricht einer kurzen, die voll ausgezogene einer längeren Exposition); Curve 2 die Wirkung auf gewöhnliches Bromsilbercollodion. Die Belichtungszeit war im letzteren Falle durchschnittlich 30 bis 60mal länger. Wie in der Curve angedeutet ist, erscheint das Bromsilbercollodion weniger empfindlich für Blau und Blaugrün, als Bromsilbergelatine (vergl. ferner die Wirkung des Sonnenspectrums auf Gelatine-Emulsion in nachfolgendem Hefte, sowie im I. Theile des I. Bandes dieses Werkes S. 241).

Dazu kommt noch die Einwirkung des Sonnenspectrums auf das durch Kochen von Bromsilbercollodion veränderte Bromsilber, welches hierbei seine weisse Farbe in eine grüne ändert; diese Curve (III.) ist nach Abney's Angaben[1]) gezeichnet; die Wirkung erstreckt sich über das sichtbare Roth (über *A*). Bromsilber dieser Art ist nur sehr schwer herzustellen und bildet sich nicht bei den gewöhnlichen Emulsificationsmethoden. (Weitere Angaben hierüber s. S. 382 dieses Heftes.)

VI. Ueber die Mittel, die Empfindlichkeit von Bromsilbercollodion zu steigern.

Das Aussehen einer frisch präparirten Emulsion ändert sich bald, besonders in der Durchsichtigkeit der Emulsion, indem sie opaker (sahniger) wird, was die Photographen das „Reifen“ nennen; gleichzeitig ändert sich die Farbe in der Durchsicht, indem die Emulsion vom Röthlichen ins Violettgraue oder Graublaue übergeht.

Die durch Reifen sahnig gewordenen Emulsionen geben dichtere Schichten und die Emulsionen sind empfindlicher. Dies fällt besonders bei Collodion-Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat auf, worauf als einer der ersten Carey Lea[2]) hinwies, nach welchem nach 48 Stunden die Emulsion doppelt so empfindlich als nach 24 Stunden wird[3]).

Wie auch weiter unten erwähnt wird, macht man von dem Reifen der Emulsion während der Darstellung Gebrauch, indem man dieselbe vor dem Waschen einige Stunden bis einige Tage stehen lässt. Hauptsächlich Emulsionen, welche überschüssiges Silbernitrat enthalten, reifen schon nach kurzer Zeit merklich nach, geben aber nach zu langem Stehen Schleier (Eder 1885).

---

1) Phot. News. 1882. S. 268.
2) Phot. Archiv. 1868. S. 133.
3) Phot. Archiv. 1870. Bd. 11, S. 38.

A. Reifen beim Stehen in der Kälte.

Durch langes Stehen reift eine gewaschene Collodion-Emulsion nur wenig und bis zu einer gewissen Grenze[1]) (der Verfasser verfügt über eine Erfahrung über vierjährige Emulsion). Jedoch sinkt die Empfindlichkeit nicht, sondern steigt sogar ein wenig. Emulsion mit überschüssigem löslichen Bromid dargestellt arbeitet auch dann noch ohne Schleier; solche mit Silbernitrat-Ueberschuss zeigt aber oft schon nach einigen Monaten Schleier (Eder 1885. Erste Auflage).

Baron Hübl[2]) schildert das Reifen der Collodion-Emulsion folgendermassen: Bei einem Ueberschuss von Bromsalz geht der Process so langsam vor sich, dass man erst nach 1 bis 2 Wochen eine Veränderung wahrnimmt. Die Emulsion ist dichter geworden, erscheint in der Durchsicht bräunlich und erhält sich dann unverändert in diesem Zustande. Ein Zunehmen der Lichtempfindlichkeit ist bei diesem Reifungsprocess nicht zu constatiren. Ist aber Silbernitrat im Ueberschuss, so zeigt die Emulsion häufig schon nach einigen Stunden ein gänzlich verändertes Aussehen, sie liefert in der Durchsicht graublaue Schichten und ihre Empfindlichkeit ist auf das Doppelte gestiegen. Noch rascher wächst das Korn bei Gegenwart von Ammoniak, gleichzeitig wird aber das Collodion dünnflüssig, die Empfindlichkeit nimmt nicht zu, dagegen ist die Bildung eines dichten Schleiers beim Entwickeln nicht zu vermeiden.

Aus diesen Thatsachen folgt:

1. Emulsionen mit Bromsalz-Ueberschuss sollen, um die Deckkraft der Schicht zu steigern, 8 bis 14 Tage reifen;
2. Emulsionen mit Silbernitrat-Ueberschuss lasse man so lange reifen, bis die Emulsion in der Durchsicht violettgrau erscheint. Ein längeres Stehenlassen ist nicht zu empfehlen, weil das Korn zu grob wird und eine weitere Zunahme der Empfindlickheit kaum mehr stattfindet.

Ist der angegebene Zustand der Emulsion eingetreten, so fällt man mit Wasser oder überführt den Silbernitrat-Rest in Chlorsilber.

3. Emulsionen mit Ammoniak-Zusatz müssen nach ihrer Herstellung sogleich von diesem befreit werden, indem man sie mit Wasser ausfällt oder mit Essigsäure versetzt.

---

1) Diese Erscheinung mag vielleicht damit zusammenhängen, dass Alkoholäther nicht einmal den geringen Grad des Lösungsvermögens für Bromsilber zeigt, wie Wasser; auch in der Wärme löst sich keine Spur Bromsilber in dem Collodion, es bildet sich aber auch nicht die feinzertheilte körnige Emulsion, sondern häufig nur eine klumpige Bromsilberausscheidung. Es konnte weder die Farbenveränderung, noch die geringe Vergrösserung des Kornes etc. beobachtet werden, wie solche bei der Gelatine-Emulsion so deutlich auftritt.

2) Hübl, „Die Collodion-Emulsion". 1894. W. Knapp, Halle a. S.

B. Reifen von Bromsilber-Collodionschten in wässerigen Bädern.

Hill Norris nahm im Jahre 1889 ein englisches Patent auf einen Collodion-Trockenplatten-Process, welcher darin besteht, dass Silbernitrat-Collodion in wässeriger Bromkaliumlösung (mit Zusatz von Alkoholäther) sensibilisirt wird; anfangs bilden sich Bromsilberschichten, welche in der Durchsicht roth sind und bei längerem Baden blau werden. Er badet dann in verdünnter Aetzkalilösung, dann wässeriger Gelatinelösung, dann wässeriger Jodkaliumlösung (um etwas Bromsilber in Jodsilber umzuführen); schliesslich wird mit einem Gummi- oder Gelatine-Präservativ überzogen. Norris beobachtete, dass ein warmes (30 bis 65 Grad C.) Bromirungsbad den Reifungsprocess beschleunigt (Eder's Jahrb. für Photogr. für 1890. S. 325). Der von Norris beschriebene Process gab in den Händen verschiedener Experimentatoren keine guten Resultate, jedoch gelang es diesem selbst empfindliche Collodionplatten herzustellen, welche er 1894 in den Handel brachte (Photogr. Chronik. 1894. S. 389).

C. Einfluss von Ammoniak auf Bromsilber-Collodion.

Durch Zusatz von 1 bis 5 Procent Ammoniak zum Bromsilber-Collodion vergrössert sich das Bromsilberkorn und seine Farbe wird grünlich, indem eine ähnliche moleculare Umwandlung vor sich geht, wie bei Bromsilbergelatine und Alkalien. Dieses Verhalten beobachteten zuerst Eder und Tóth (1879) und gaben an, dass aber auch auf diesem Wege es nicht gelang, die Empfindlichkeit von Gelatine-Emulsion zu erreichen[1]). Nach längerem Stehen scheidet sich grobkörniges Bromsilber aus, welches sich zu Boden setzt, weil das Collodion durch Zersetzung dünnflüssig wird (Eder 1885).

Obschon dieser Process schon publicirt war, nahm Wolfram dennoch ein Patent[2]) zur Herstellung von Bromsilber-Collodion bei Gegenwart von Ammoniak; die von ihm in den Handel gebrachte Emulsion gab

1) Phot. Corresp. 1879. S. 209.

2) Deutsches R.-P. No. 12266 vom 17. Februar 1880 ab. Wolfram löst 1 g Pyroxylin in 75 ccm Aetheralkohol und fügt 16 g Silbernitrat hinzu, welches in 25 bis 80 ccm concentrirtem Ammoniak gelöst und dann mit gleichem Volumen Alkohol vermischt wurde. Andererseits werden Bromammonium (mehr als die äquivalente Menge des Silbernitrates) in 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Alkohol versetzt und mit 1 g Pyroxylin in 75 ccm Aetheralkohol vermischt. Die beiden Lösungen werden dann gemischt, in Wasser gegossen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Hierauf wird er wieder in Aetheralkohol gelöst und mit etwas Rohcollodion vermischt, weil durch das Ammoniak ein Theil des Pyroxylins zerstört wird (Phot. Archiv. 1880. S. 34). — Lässt man eine Collodion-Emulsion mit Ammoniak längere Zeit stehen, so gibt sie sehr grobes Korn und schleierige Bilder, weil das Pyroxylin mit Alkalien reducirende Zersetzungsproducte gibt (Anm. d. Verf.).

keine guten Resultate. Der Grund der schlechten Resultate liegt in dem Umstande, dass Ammoniak die Collodionwolle sehr rasch zersetzt. Baron Hübl stellte mit Erfolg ammoniakalische Collodionemulsionen dadurch her, dass er sie sofort nach dem Mischen mit Wasser fällte und dadurch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Pyroxylin unterbrach, denn sie wird bei längerer Einwirkung von Ammoniak nicht empfindlicher, wohl aber wird das Collodion zersetzt. Fällt man dagegen die ammoniakalische Emulsion nach dem Mischen sofort aus und löst sie dann wieder in Aetheralkohol, so bewirken schwache Alkalien ein allmähliches weiteres Reifen und eine Steigerung der Empfindlichkeit auf das 2—3fache; ähnlich wirken Alkaloïde (besonders Codeïn und Narcotin), welche nicht nur die Empfindlichkeit steigern, sondern auch Kraft und Klarheit fördern; ihre Gegenwart stört nicht die Wirkung von Farbensensibilisatoren. Versetzt man eine mit Alkaloïden gereifte Emulsion hinterher mit Essigsäure, und fällt neuerdings, so behält diese gereifte Emulsion beim Wiederauflösen ihre Empfindlichkeit (Hübl, Eder's Jahrbuch für 1892. S. 274).

D. Veränderung des Bromsilber-Collodions beim Erhitzen.

Dampft man Collodionemulsion in der Wärme ein, bis der Aether verdampft und auch der Alkohol sich zum Theil verflüchtigt, so ändert sich die Molecularform des Bromsilbers; die Schicht lässt nunmehr in der Durchsicht nicht mehr rothes, sondern blaues Licht durchfallen, d. h. sie absorbirt die rothen Strahlen. Im auffallenden Lichte erscheint es grünlich.

Dieses Bromsilber ist nach Abney[1]) empfindlich vom Ultraviolett bis über das äusserste Roth (s. Bd. I, Abth. I, S. 244), es ist verhältnissmässig am wenigsten empfindlich für Gelb, weshalb er in diesem Falle bei dunkelgelbem Lichte arbeitet[2]). Da namentlich Emulsionen mit Silbernitrat-Ueberschuss beim Kochen leicht Schleier geben, so setzt Abney zuvor Salpetersäure ($^3/_4$ Th. auf 100 Th. Emulsion) zu oder wäscht die in dünner Schicht aufgetragene und erstarrte Emulsion 2 oder 3mal mit Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure (1:40) oder schwacher Kaliumbichromat-Lösung[3]).

Der Alkoholäther soll beim Erwärmen der Collodionemulsion nicht frei in dem Dunkelkammerraume verdampfen, weil er schädlich und höchst leicht brennbar (Vorsicht vor Explosion!!) ist. Man muss deshalb denselben abdestilliren und in einem Kühler verdichten.

Bei *C* (Fig. 163) befindet sich ein Wasserbad, welches durch den untergestellten Brenner erwärmt wird. In den Kolben *A* wird die

1) Bull. Assoc. Belge. 1878. Bd. 5, S. 115.

2) Vergl. Phot. News. 1882. S. 267.

3) Abney's Photography with Emulsion. 1882. S. 51.

Emulsion nach dem Verlöschen der Flamme gegossen, worauf alsbald der Aether zu verdampfen beginnt (das Wasserbad soll anfangs nicht wärmer als 40 bis 50 Grad C. sein, sonst schäumt die Emulsion zu stark auf). Die Aetherdämpfe werden in dem Kühlapparate *cde*, welcher mit kaltem Wasser gekühlt ist, verdichtet und fliessen in die Flasche *D* ab. Zur Verdampfung des Alkohols kann man in das Wasserbad siedendes Wasser füllen.

Eine genauere Vorschrift zur Herstellung von rothempfindlicher Emulsion, welche bis jetzt nur zur Photographie der infrarothen Strahlen des Sonnenspectrums benutzt wurde, haben wir im Bd. I, Abth. I, S. 244 dieses Werkes mitgetheilt; wir geben überdies eine spätere Vorschrift Abney's in untenstehender Note[1]).

Farmer[2]) machte eine Collodionemulsion aus 1 Th. Pyroxylin, 49 Th. Aether, 48 Th. Alkohol, 6 Th. Silbernitrat, $4^1/_2$ Th. Bromammonium, welche in der Durchsicht rubinrothe Schichten gab. Nach dem Kochen in einer Flasche mit darüber befindlichem Condensator durch 30 Minuten wurde sie mit Wasser gefällt und wieder emulsificirt; nunmehr war die Schicht dichter, in der Durchsicht blau und doppelt so empfindlich geworden. Ebenso wirkte das Giessen der Emulsion in heisses Wasser und Kochen des Niederschlages in Wasser, welches $^1/_{160}$ Bromkalium enthielt. Die Empfindlichkeit war trotzdem nur $^1/_{32}$ von Gelatine-emulsion.

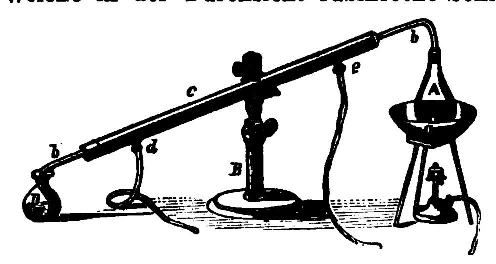


Fig. 163. Apparat um Aether abzudestilliren.

1) Bull. Belge de Phot. 1883. S. 65. — 16 Th. Pyroxylin werden in 1900 Th. Aether und 960 Th. Alkohol gelöst und geklärt. Zum Gebrauche nimmt man davon 1450 Th. und fügt 320 Th. Bromzink gelöst in 240 bis 480 Th. Alkohol dazu. Andererseits löst man 500 Th. Silbernitrat in möglichst wenig heissem Wasser, fügt 480 Th. Alkohol zu und giesst allmählich unter Schütteln in das bromirte Collodion. Es ist ein geringer Ueberschuss von Silbernitrat vorhanden. In dünner Schicht erscheint die Emulsion im durchfallenden Lichte roth. Man destillirt im Wasserbade so viel Alkoholäther ab, bis alles Bromsilber sich zu Boden gesetzt hat. Man decantirt, füllt die Flasche mit Wasser, sammelt das collodionhaltige Bromsilber auf Leinwand, wäscht es mit Wasser, legt es in Alkohol und übergiesst es mit 1900 Th. Alkoholäther, worin es sich wieder emulsificirt. Die Platten werden damit überzogen, nach dem Erstarren in verdünnter Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen. Ist die Schicht zu arm an Pyroxylin und demzufolge zu mürbe, so setzt man Pyroxylin zu. Als Entwickler dient Eisenoxalat mit starkem Zusatz von Bromkalium.

2) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 342. Phot. Wochenbl. 1883. S. 230.

Dagegen fand Hauptmann Tóth[1]), dass trockene Collodionemulsion, welche durch mehrere Stunden (4 bis 56 Stunden) trocken erhitzt wird, etwas an Empfindlichkeit verliert und an Klarheit gewinnt. Abney fand, dass mit Bromsilber-Collodion überzogene und getrocknete Platten, sobald sie erwärmt und noch warm belichtet werden, weniger empfindlich sind, als nicht erwärmte; dagegen hatten frisch überzogene und gewaschene, theilweise in heisses Wasser getauchte und sofort heiss exponirte Collodion-Emulsionsplatten an den erwärmten Stellen erhöhte Empfindlichkeit[2]). Auch Bromsilbergelatine-Platten sind in warmem Zustande etwas empfindlicher als in kaltem.

E. Einfluss des Erwärmens in wässerigen, bromsalz- und gelatinehaltigen Lösungen.

Stellt man Silbernitrat-Collodion her, überzieht Platten und bromirt sie mit einer Lösung von Gelatine und Bromkalium in Wasser, so sind solche Bromsilber-Collodionplatten fähig, durch mehrstündiges Erwärmen in einer auf 70 bis 90 Grad C. erhitzten Lösung von Bromkalium und Gelatine empfindlicher gemacht zu werden, wobei gleichzeitig die Korngrösse wächst. Dieser Reifungsprocess wurde von David angegeben (Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1894. S. 390) und er ist in der That wirksam, jedoch ist die Methode zu umständlich für die Praxis. Uebrigens hatte bereits Norris (s. S. 380) den Einfluss derartiger warmer Lösungen erwähnt (vergl. S. 399).

F. Versuche, das Bromsilber aus wässerigen Lösungen zu fällen und dann in Collodion zu emulsificiren.

Weil Collodionemulsionen bis jetzt niemals die Empfindlichkeit gaben, wie Gelatine-Emulsionen, so glaubte man den Grund in der Anwesenheit von Alkohol oder Aether, während der Erzeugung des Bromsilberniederschlages zu suchen und versuchte das Bromsilber zuerst in wässerigen Lösungen zu fällen.

Man kann das Bromsilber aus wässerigen Lösungen fällen, mit Alkohol und dann in Collodion vertheilen; dies gab schon Sayce 1865 zu, zog aber vor, die Fällung in Collodion vorzunehmen; später machten Carey Lea[3]) und de Lafollye[4]) denselben Versuch.

Weder dieser Vorschlag noch der nachstehende gaben völlig befriedigende Resultate, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit das ausgefällte Bromsilber wieder vollkommen zu emulsificiren.

---

1) Phot. Corresp. 1884. S. 201.
2) Phot. News. Nr. 1341. 1884. Phot. Corresp. 1884. S. 201.
3) S. S. 369.
4) Ebenda.

Nach H. W. Vogel wird eine Collodionemulsion nach dem Auflösen in Essigsäure-Alkohol und Gelatine niemals so empfindlich als ebenso aufgelöste Gelatine-Emulsion; auch das Verhalten gegen das Sonnenspectrum scheidet beide Arten in der auf Seite 367 angegebenen Weise.

Es wurde auch mehrmals vorgeschlagen, Bromsilber in sehr verdünnter Gelatinelösung zu emulsificiren, wobei es hochempfindlich wird, hierauf absetzen lassen [1]) oder mittels einer Centrifugalmaschine von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen [2]), mit Alkohol zu waschen und in Collodion zu emulsificiren. Jedoch sind die Schwierigkeiten bei diesem Processe sehr bedeutende, da besonders in ersterem Falle keine vollständige Emulsification zu erreichen ist [3]).

G. Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Emulsion.

Sehr wichtig sind die Untersuchungen Bardy's [4]), welcher zeigte, dass die Empfindlichkeit von Bromsilber-Collodion beträchtlich grösser wird, wenn man die Emulsification nicht in alkoholisch-ätherischer Lösung vornimmt. Bardy versuchte Aceton, Methylalkohol, Eisessig, Alkohol und Aether in verschiedenen Mischungsverhältnissen, löste darin Pyroxylin und Bromsalz und fügte Silbernitrat zu. Er hielt sich in allen Verhältnissen an Chardon's Recept (s. unten) und fand, dass Collodionemulsion mittels Eisessig und Alkohol hergestellt [5]) viel empfindlicher ist als mit gewöhnlichem Collodion aus Alkoholäther. Diese Emulsion gibt ein vollkommen ausexponirtes Bild, während gewöhnliche Chardon'sche Emulsion kaum eine Spur gab.

Die Reihenfolge der Empfindlichkeiten der anderen Mischungen war: 1. Collodion mit Essigsäure und Alkohol (am besten), 2. Collodion mit Essigsäure und Aceton, 3. Collodion mit Aceton allein, 4. Collodion mit Methylalkohol und gewöhnliches Collodion mit Alkoholäther nach Chardon (am schlechtesten).

---

1) Wilkinson (Brit. Journ. Phot. 1882. S. 324. Phot. Wochenbl. 1883. S. 205) will hierzu Burton's Methode zur Ausscheidung von empfindlichem Bromsilber benutzen (s. Bd. III dieses „Handbuch").

2) Nach einem Patente J. Plener's (s. folgenden Band „Gelatine-Emulsion").

3) In Gelatine gebildetes Bromsilber lässt sich nicht in Collodion emulsificiren, offenbar wegen der Einhüllung durch Gelatine, welche in Alkoholäther coagulirt. Am besten geht es noch, wenn man in Glycerin emulsificirt, mit Alkohol wäscht und in Collodion bringt (Brit. Journ. Phot. 1883. S. 234. Phot. Wochenbl. 1883. S. 234).

4) Bull. Soc. franç. Bd. 25, S. 210. Phot. Corresp. 1879. S. 177.

5) Er nahm 15 g Pyroxylin, 400 ccm Eisessig und Bromsalz; dazugesetzt wurde Silbernitrat gelöst in Alkohol oder Eisessig, in solcher Quantität, dass etwas Bromsalz im Ueberschuss vorhanden waren. Hierauf wurde mit Wasser gefällt, die ausgeschiedenen Flocken gewaschen, getrocknet und in Alkoholäther gelöst.

Ueber die Steigerung der Empfindlichkeit durch Sensibilisatoren oder Präservative (wie Tannin, Silbernitrat etc. s. S. 369 und 395; über Erhöhung der Farbenempfindlichkeit durch Farbstoffe s. weiter unten).

VII. Wirkungen von Säuren und oxydirenden Substanzen in der Collodionemulsion.

Bei der Anwendung eines Silbernitrat-Ueberschusses in der Collodionemulsion muss eine schleierwidrige Substanz angewendet werden, sonst gelingt es kaum eine klar arbeitende Emulsion zu erhalten; diese besitzen wir in Säuren oder sauren Metallsalzen. Erst durch die Anwendung von Säuren ist es möglich mit derartigen Emulsionen gut deckende, kräftige und dennoch nicht stark verschleierte Negative zu bekommen. Auch bei Emulsionen mit überschüssigem Bromsalz erweist sich dieser Zusatz förderlich.

Carey Lea machte auf diesen Umstand 1870 aufmerksam. Ihm folgten andere Experimentatoren und verleibten der mit überschüssigem Silbernitrat dargestellten Emulsion meistens Königswasser (2 bis 6 Tropfen pro 100 ccm Emulsion) ein; so Wortley [1], Gough [2], Warnerke [3].

Thatsächlich ist die Wirkung des Königswassers eine überraschende. Sogar eine schleierig arbeitende oder durch Zutritt von fremdem Licht verdorbene Emulsion kann durch dieses Mittel verbessert werden. Das Königswasser wirkt vortrefflich, besser als Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, besser auch als Metallsalze wie Urannitrat, obschon auch letzteres beiträgt die Platte klar zu halten. Allerdings sind die mit Königswasser versetzten Emulsionen ein wenig unempfindlicher, sie geben etwas weniger dichte Negative [4]. Zu viel Königswasser aber raubt die Empfindlichkeit fast ganz, namentlich wenn dadurch das freie Silbernitrat ganz zersetzt und die Emulsion hinterher nicht gewaschen wurde.

Die Verhinderung des Schleiers geschieht durch Königswasser (dargestellt durch Erwärmung von 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bis zur Gelbfärbung) besser als durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure etc. Wirksam sind in dieser Richtung oxydirende Säuren, z. B. Salpetersäure, welche allerdings nach Warnerke die Schicht mürbe macht. Die anderen Säuren sind nicht so wirksam, während alle Säuren, welche Chlor, Brom oder Jod leicht abgeben, nicht nur Schleier

---

1) Phot. Mitth. 1871. Bd. 8, S. 90; aus British Journ. of Phot. Später aber aufgegeben und statt Königswasser ein lösliches Chlorid hinzugefügt (Phot. Mitth. 1871. Bd. 8, S. 230); schliesslich ging er zum Urannitrat.

2) Brit. Journ. 1874. 329.

3) Bull. Belge. 4, 35. Phot. Corresp. 1878. 15, 235. Phot. Mitth. 1878. 14, 301.

4) Darauf ist auch Brit. Journ. 1874. 203 hingewiesen.

verhindern, sondern sogar schleierig arbeitende Emulsion klar arbeiten machen. — Essigsäure aber ist, wenn sie bei der Darstellung der Emulsion zugegen ist, sehr wirksam (s. S. 393; Jonas' Emulsion). Ueber Einfluss von Säuren auf die Haltbarkeit verschiedenartig hergestellter gewaschener Collodionemulsionen s. weiter unten (Seite 393).

Das Urannitrat, welches Worthley im Bromsilber-Collodion-Process im April 1872 einführte[1]), wirkt der Neigung zu verschleiern entgegen, welche sich bei Anwesenheit von Silbernitrat zeigt. Hauptsächlich kommt dabei die saure Reaction (die es nach Worthley immer haben muss, sonst setzt er Salpetersäure zu) in Betracht und diese hat wirklich die gewünschte Wirkung. Urannitrat wirkt nicht so radical wie Königswasser, ist aber auch nicht mit so viel Vorsicht anzuwenden. Kupfernitrat und Kobaltnitrat sollen nach Carey Lea[2]) ebenfalls die Reinheit erhöhen.

Perchloride und Perbromide wirken in der Emulsion sehr schleierwidrig; sie zerstören sogar einen schon entstandenen Schleier, worauf besonders Abney hinwies. In diese Categorie gehört Kupferbromid[3]), Kupferchlorid u. A., welche höchst wahrscheinlich deshalb so günstig wirken, weil sie etwa vorhandenes metallisches Silber oder Silbersubbromid in Silberbromid resp. Silberchlorid verwandeln.

Jodtinctur oder Bromtinctur, in geringer Menge zur Collodionemulsion gegeben, zerstört den Schleier in der fertigen Emulsion. Sie arbeitet dann klar und brillanter, wird aber nach zu grossem Zusatz dieser Substanzen unempfindlich. Ein Bad von wässeriger Kaliumbichromat-Lösung — namentlich wenn man dasselbe mit ein wenig Säure (Salzsäure) versetzt — zerstört den Schleier auf frisch präparirten Platten oder frisch gefällter Emulsion.

VIII. Wirkung von Jod-, Brom- und Chlorsilber in der Emulsion.

(Vergl. auch S. 371.)

Jodsilber-Collodionemulsion gibt, mit überschüssigem Jodkalium dargestellt, enorm unempfindliche Schichten; besser ist dieselbe mit überschüssigem Silbernitrat, gibt aber (selbst wenn man die Empfindlichkeit durch Zusatz von Tannin etc. steigert) wenig empfindliche Schichten und dünne Matrizen.

Besonders gut haben sich bis jetzt reine Bromemulsionen bewährt oder Chlorbrom-Emulsionen, welche eine kleine Menge Chlorsilber neben Bromsilber enthalten.

---

1) Phot. Mitth. 1872. 9, 41; aus Phot. News. 30 g Rohcollodion, 0,437 g wasserfreies Bromcadmium. 1,875 Urannitrat, 1,125 Silbernitrat.

2) Phot. Mitth. 1873. 10, 120; aus Brit. Journ. Gilt für ungewaschene Emulsionen.

3) Brit. Journ. 1879. 603. Auch in Abney's „Emulsion Processes in Photography" 1878.

Chlorsilber-Collodion für sich allein liefert Schichten, welche im alkalischen Entwickler viel leichter reducirt werden als Bromsilber, deshalb leichter Schleier geben; die Empfindlichkeit ist geringer als jene von Bromsilber. Mit Silbernitrat-Ueberschuss kann man solche Emulsion im Copirprocess benutzen (Glasdiapositive, Bilder auf Chlorsilberpapier) und hierbei sauren Entwickler (z. B. sauren Gallussäure- oder Pyro-Entwickler) anwenden.

Am meisten hat sich reine Bromsilber-Emulsion eingebürgert.

Gemische von Bromsilber und Jodsilber in Collodionemulsionen empfahl Carey Lea warm [1]), weil es die Undurchsichtigkeit der Schicht vermehre und die Empfindlichkeit gegen schwaches Licht steigere.

Andere, besonders Stillmann [2]), fanden aber im Gegentheil, dass Jodbromsilber-Collodion nicht nur nicht empfindlicher, sondern unempfindlicher als reines Bromsilber sei und letzteres überdies viel kräftigere Bilder gibt (mit alkalischem Pyro-Entwickler). Jedenfalls entsteht bei Gegenwart von Jodsalz leichter eine flockige Ausscheidung und mehr als 5 Procent vom Jodsalz sind sicher schädlich, indem die Emulsion nach Jodsilberzusatz flau und dünn arbeitet.

Bevor Carey Lea Jodbrom-Collodionemulsionen empfohlen hatte, gab er der Bromchlor-Emulsion im Jahre 1869 und 1870 den Vorzug vor reinen Bromemulsionen. Er setzte dem Bromid $^1/_{12}$ Chlorkupfer [3]), oder Königswasser [4]) oder Chlorcobalt [5]) zu und liess immer hierbei das Silbernitrat vorwalten, wobei allerdings saure Substanzen, wie Chlorkupfer und Königswasser, kräftig der Schleierbildung entgegenwirken, was Lea hervorhebt; ferner sollen die Negative kräftiger werden. Cooper benutzte Bromcadmium und Chlorcalcium und liess nicht das Silbernitrat, sondern Chlorcalcium vorherrschen [6]). Chlorbrom-Emulsionen

---

1) Brit. Journ. 1875. S. 122. Phot. Corresp. 1875. Bd. 12, S. 143. Auf 30 ccm Rohcollodion: 0,50 g trocknes Bromcadmium, 0,186 Bromammonium, 0,125 Jodammonium, 2 Tropfen Königswasser. Sensibilisirt wird mit 1,5 g Silbernitrat und dann erst wird pro 30 g je 0,12 g Kupferchlorid zugesetzt. Hierbei bleibt 0,2 bis 0,3 g Silbernitrat im Ueberschuss. Die Emulsion wird nicht gewaschen, sondern in eine Albumin-Gummi-Gallus-Lösung gelegt. — Es ist auch dieselbe Vorschrift für überflüssiges lösliches Bromid angegeben worden; es bleibt dann das Königswasser weg und wird nur 1,18 g Silbernitrat zugesetzt. Seine spätere Vorschrift s. Brit. Journ. 1875. S. 172 und Phot. Corresp. 1875. S. 161.

2) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 291. Phot. Mitth 1875. Bd. 12, S. 93.

3) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 65.

4) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 97 und 277; aus Philadelphia Photographer.

5) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 122 u. 196. Phot. Corresp. 1875. S. 142 u. 201.

6) Phot. Mitth. 1873. Bd. 9, S. 275; aus Brit. Journ. Almanac. Auf 52 Theile wasserfreies Bromcadmium 8 Theile wasserfreies Chlorcalcium und eine zur Sättigung nicht hinreichende Menge von Silbernitrat. In die Emulsion gab er milchsaures Ammon und überzog die Platten mit Gummi-Gallus-Tannin.

zeigen in einzelnen Fällen Vortheile, besonders bei der Herstellung von orthochromatischen Schichten, indem die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen bei denselben mitunter besser zur Wirkung kommen (Hübl), als bei reinen Bromsilber-Emulsionen (s. unter Sensibilisatoren, Cyanin, Chlorophyll etc.). Beim orthochromatischen Verfahren ist eine Beimengung von Jodsilber zum Bromsilber-Collodion für die Farbensensibilisirung nachtheilig.

Eine Mischung von Chlorjodbromsilber übertrifft nach Carey Lea sowohl Jodbrom- als Jodchlorsilber beim gewöhnlichen Emulsionsverfahren (ohne Farbensensibilisatoren). Schon ganz wenig Jodsalz ändert den Charakter der Chlorbromplatten, indem sie statt graubraun nunmehr schwärzlich und reich an Halbtönen sind; er empfahl diese Mischung sowohl mit als ohne Silbernitrat-Ueberschuss[1]). Der Verfasser hält jedoch den Zusatz von Jodsilber nicht für vortheilhaft.

In dem von der französischen photographischen Gesellschaft preisgekrönten Verfahren von Chardon ist Bromsilber mit ganz wenig Chlorsilber und einem Ueberschuss von löslichem Chlorid empfohlen, wobei Chardon ausdrücklich bemerkt, er schreibe dem entstehenden Chlorsilber keinen Werth zu, sondern er wolle nur das Vorhandensein von überschüssigem löslichen Bromid umgehen; in dem von der belgischen Gesellschaft prämiirten Verfahren von Warnerke wird reines Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat empfohlen. Auch die modernen orthochromatischen Collodionemulsions-Processe sind auf die Anwendung von reiner Bromsilber- oder Chlorbrom-Emulsion begründet.

IX. Wirkung von überschüssigem Silbernitrat oder löslichem Bromid in der Collodionemulsion.

Es ist nicht gleichgültig, ob das Bromsilber bei der Darstellung von Collodionemulsion mit überschüssigem löslichen Bromid oder überschüssigem Silbernitrat gefällt wird. Selbst wenn man nach dem Mischen die Emulsion noch so gut mit Wasser wäscht und die überschüssigen löslichen Salze thunlichst eliminirt, ist ein Unterschied im photographischen Verhalten des Bromsilbers bemerkbar.

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, erscheint in dünnen Schichten bei auffallendem Lichte weisslich und lässt

1) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 122. Phot. Corresp. 1875. S. 142 u. 162. Auf 30 g Collodion 0,526 kryst. Bromcadmium, 0,156 Bromammonium, 0,125 Jodammonium, 2 Tropfen Königswasser, 5,625 Pyroxylin; dann 1,56 bis 1,87 Silbernitrat, dann 0,125 Kupferchlorid. Enthält überschüssiges Silbernitrat. Als Präservativ dient Albumin und Gallussäure, als Entwickler kohlensaures Ammoniak und Pyrogallol.



mehr Licht vom violetten, als vom rothen Ende des Spectrums durchdringen. Es ist selbst nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, bis dieses keine Reaction auf Silbernitrat mehr gab, noch merklich — ungefähr zwei bis dreimal — lichtempfindlicher[1]) als das mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugte und ist nicht nur durch das Licht, sondern auch durch den chemischen Entwickler leichter als letzteres reducirbar. Der Grund dieser höheren Lichtempfindlichkeit mag hauptsächlich in Spuren von anwesendem Silbernitrat liegen, welche hartnäckig dem Bromsilber-Collodion anhaften und kaum mit kochendem Wasser entfernt werden können. Silbernitrat ist ja auch in anderen Fällen, z. B. bei Jod- und Bromsilber, mit physikalischer Entwickelung ein guter Sensibilisator (siehe Band II, Seite 31 dieses Werkes). Dass wirklich das Silbernitrat die Ursache der gesteigerten Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ist, zeigt das folgende Experiment. Wenn dem gewaschenen Bromsilber 0,1 bis zu 1 Procent Silbernitrat zugesetzt wird, steigt seine Lichtempfindlichkeit um das Zwei- bis Dreifache, so dass nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ jener Belichtungszeit, die für das vom Silbernitrat-Ueberschuss durch Waschen befreite Bromsilber erforderlich ist, angewendet werden darf. (Diese Angaben des Verfassers [1885, 1. Auflage dieses Werkes] fanden später ihre Bestätigung durch die Arbeiten Baron Hübl's, s. Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 274.) Bei der Vermehrung des Silbernitrat-Ueberschusses über 2 bis 3 Procent erweist sich die Steigerung der Lichtempfindlichkeit nicht viel bedeutender und verläuft der Entwickelungsprocess des latenten Lichtbildes unregelmässig, d. h. es tritt eine allgemeine Schwärzung der Schicht ein. — Bemerkt muss noch werden, dass bei Gegenwart von Spuren des Silbernitrates die Umwandlung des flockigen Bromsilbers in das feinzertheilte leichter erfolgt, als bei Gegenwart von löslichem Bromid (Eder. 1885).

Fällt man eine mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Emulsion mit Wasser und löst sie wieder in Aetheralkohol auf, so erhält man eine Emulsion, die dreimal so empfindlich ist, als wenn bei der Darstellung Bromid im Ueberschuss geblieben wäre. Wird der Silberüberschuss vor dem Fällen durch ein Chlorsalz eliminirt, so sinkt zwar etwas die Empfindlichkeit; sie ist aber noch immer wesentlich höher als bei mit Bromid-Ueberschuss erzeugten Emulsionen (Hübl. 1894).

Die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Bromsilber-Collodionemulsion ist wohl sehr empfindlich, neigt aber zu Verschleierungen,

---

1) Die Vergleichung der Lichtempfindlichkeit kann ausser mit einem Sensitometer durch directe photographische Aufnahmen vorgenommen werden. Als Object der photographischen Aufnahmen dient eine Composition von grellstem Weiss (Gyps) bis zu den dunkelsten Schattenpartien.

selbst wenn man ganz schwache alkalische Pyrogallus-Entwickler (z. B. mit wenig kohlensaurem Ammoniak) anwendet. Dies musste auch Carey Lea, welcher anfangs diesen Umstand nicht anerkennen wollte, später zugeben; freilich nur für eine solche Bromsilber-Emulsion, welche neben dem Silbernitrat-Ueberschuss keine Säure enthält. Er setzte deshalb auf 100 ccm Emulsion 3 bis 6 Tropfen Königswasser (100 Theile Salzsäure, 50 Th. Salpetersäure, zuvor schwach erwärmt, bis die Flüssigkeit orangegelb wird und Gasbläschen aufsteigen lässt) und betont die schleierwidrige Wirkung dieses Zusatzes [1]).

Später schränkte Carey Lea seine Behauptungen ein, indem er sagte [2]), dass freies salpetersaures Silber in der reinen Bromsilber-Emulsion schlechte Resultate (starken Schleier) gibt, dass aber Chlorsilber, welches in der Emulsion durch Königswasser oder ein lösliches Chlorsalz im Collodion erzeugt wurde, sehr vortrefflich wirke; es erlaubt beliebig viel (?) Silbernitrat zuzusetzen. Ferner fand er die wichtige Thatsache, dass reines Bromsilber, welches aus wässerigen Lösungen mit überschüssigem Bromkalium ($^7/_8$ Aeq. Silbernitrat auf 1 Aeq. Bromkalium) gefällt, gewaschen und dann in Collodion eingetragen wurde, ein dünnes aber reines Bild gibt. Mit Ueberschuss von Silbernitrat gefällt und gewaschen war das Bild intensiver, aber nicht so rein.

Es hatte schon Bolton 1865 dem Bromammonium um $^1/_{10}$ Silbernitrat mehr zugesetzt, als zur gegenseitigen Umsetzung nothwendig ist [3]): er gab an, dass wenig Silbernitrat unempfindlich mache, mehr dagegen die Empfindlichkeit hebe, für gewöhnlich aber nahm er überschüssiges Bromid mit einem organischen Sensibilisator [4]), ebenso Sayce. Carey Lea [5]) sprach sich anfangs sehr entschieden für einen Ueberschuss von $^1/_7$ bis $^1/_{16}$ Silbernitrat aus und sprach die Ueberzeugung aus, dass man nur aus Irrthum einen Bromid-Ueberschuss empfehlen konnte, denn die klarsten (?) kräftigsten und empfindlichsten Schichten erhält man mit Silbernitrat-Ueberschuss; ist zu viel von dem letzteren vorhanden, so lässt sich kein gutes Bild mehr entwickeln; er bemerkte ferner, dass die Haltbarkeit der Emulsion sich um so mehr vermindert, je mehr Silbernitrat im Ueberschuss angewendet wird. Er hielt auch bei seinen späteren Publicationen [6]) fest, einen Ueberschuss von Silbernitrat anzuwenden, um höhere Empfindlichkeit zu erlangen; er nahm sogar 40 Proc.

---

1) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 65 und 97.
2) Phot. Mitth. 1875. II, S. 22; aus Brit. Journ.
3) Phot. Archiv (1866). 7, S. 53.
4) Selbst noch im Jahre 1874 (Brit. Journ.).
5) Phot. Archiv (1867). 8, S. 132. Phot. Mitth. 1867. 4, S. 313; aus Philad. Phot.
6) Phot. Mitth. 1870. 7, S. 96, 277; aus Philadelph. Phot.

mehr Silbernitrat, als zur Umsetzung der Bromide nöthig ist. Stuart Wortley liess das Silbernitrat vorwalten[1]; ebenso Gough[2].

Wilson fand ebenfalls, dass das Bromsilber bei Gegenwart von Silbernitrat viel empfindlicher sei, jedoch soll nicht mehr Silbernitrat als $^1/_4$ g pro 100 g Emulsion überschüssig vorhanden sein; mit mehr überschüssigem Silbernitrat ist dann die Empfindlichkeit wohl grösser, aber es treten Flecken beim Entwickeln auf[3].

Diese Beispiele zeigen, dass man frühe den sensibilisirenden Einfluss des Silbernitrates auf Bromsilber-Collodion kannte. Trotzdem erhielt man nicht immer die gewünschten Resultate, weil man von einem Vorurtheil befangen, immer ein Präservativ (Tannin, Gullussäure etc.) aufgoss[4], dieses wohl theilweise durch Waschen wieder entfernte, aber immerhin durch die gleichzeitige Anwesenheit von Silbernitrat und zersetzlichen organischen Substanzen häufig den Keim zu Selbstzersetzungen legte, welcher beim Aufbewahren die Empfindlichkeit der Platte raubte und Schleier verursachte.

Die Thatsache, dass das mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirte Bromsilber durch organische Präservative (Tannin, Caffee, Morphin etc.) nicht immer gewinne[5], ja häufig sogar verliere, ist erst spät erkannt worden[6].

Banks[7] veröffentlichte in neueren Publicationen, dass ein kleiner Ueberschuss von Silbernitrat in der Collodionemulsion (etwa $^1/_{1000}$) für empfindliche Emulsionen absolut nothwendig sei; sie sind aber dann nur genügend haltbar bei Gegenwart von salpetersauren Metallsalzen (z. B. Zinknitrat in ungewaschener Collodionemulsion aus Bromzink).

Ein mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestelltes Bromsilber-Collodion gibt anfangs ganz klare Negative, nach 1 bis 4 Stunden steigt die Empfindlichkeit beträchtlich, später stellt sich Schleier ein.

Eine solche Emulsion, welche schon Schleier gibt, wird durch Zusatz von überschüssigem Chlorid (z. B. Chlorcalcium etc.) verbessert; sie arbeitet dann klar, aber das lösliche Chlorsalz muss über eine Stunde, ja bis 24 Stunden einwirken; so langsam geht die Umsetzung vor sich[8].

---

1) Phot. Mitth. 1871. 8, S. 90; aus Brit. Journ.

2) Brit. Journ. 1874. S. 329.

3) Phot. News. 1869. Bull. Soc. franç. 1869. S. 235.

4) Carey Lea bis in die neueste Zeit, Wortley, Cooper, Gough.

5) Bekanntlich steigt dagegen die Empfindlichkeit des mit überschüssigem löslichen Bromid präparirten Bromsilbers durch organische Sensibilisatoren ausserordentlich.

6) Vergl. S. 369.

7) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 273. Phot. Wochenbl. 1883. S. 245.

8) Miller, Phot. News. 1876. S. 122; aus Anthony's Photographic Bulletin.

Bromsilber aus überschüssigem löslichen Bromid gefällt, ist im auffallenden Lichte gelb und lässt in dünner Schicht rothes Licht durch. Auch bei sorgfältigem Waschen ist es, wie erwähnt, unempfindlicher als die vorige Art des Bromsilbers. Nach der Ansicht des Verfassers kann der Grund dieser geringeren Zersetzlichkeit im Lichte nicht nur in der Anwesenheit von Spuren anhaftenden Bromkaliums, sondern auch in der Abwesenheit des Silbernitrates liegen (vergl. S. 389).

Wird Bromsilber mit ein wenig überschüssigem Silbernitrat erzeugt, so erleidet es eine variable Abnahme der Lichtempfindlichkeit, je nachdem man das freie Silbernitrat mit Chlornatrium einerseits oder mit Bromkalium andererseits entfernt. Mit der Vermehrung des Chlornatriums von 0,1 bis auf 5 Procent bemerkte der Verfasser keine Abnahme der Empfindlichkeit des Bromsilbers, woraus er schloss, dass dasselbe an und für sich wenig hemmend sei. Anders steht es mit überschüssigen löslichen Bromiden (Bromkalium, Bromcadmium etc.). Mit der Vermehrung des überschüssigen löslichen Bromides ist immer ein Sinken der Lichtempfindlichkeit in rasch wachsendem Verhältniss sehr auffallend bemerkbar. So drückt z. B. ein Gehalt des Bromsilbers von $1^3/_4$ bis 2 Procent Bromammonium die Lichtempfindlichkeit (gegenüber dem gewaschenen Bromsilber) auf die Hälfte herab; bei weiterer Vermehrung des Bromammonium-Ueberschusses werden die Schichten noch viel unempfindlicher (Eder. 1885).

Schädlich wirkt überschüssiges Jodkalium in der Emulsion, welches sich allmählich mit dem Bromsilber in Jodsilber umsetzt und die Empfindlichkeit und Kraft raubt (Eder. 1885).

Trotz der geringeren Empfindlichkeit der Emulsionen ohne Silbernitrat-Ueberschuss werden doch sehr oft solche dargestellt, hauptsächlich wegen der Sicherheit betreffs der Klarheit und Haltbarkeit der Platten; die geringere Empfindlichkeit kann man in diesem Falle durch geeignete „Präservative“ oder „Sensibilisatoren“ erhöhen, insbesondere wenn man orthochromatische Emulsionen macht.

Nach der Ansicht des Verfassers, welche er bereits in der ersten Auflage dieses Werkes (1885) aussprach, sind jene Collodionemulsionen empfehlenswerther, welche mit überschüssigem löslichen Bromid hergestellt sind.

Baron Hübl sprach auf Grund seiner eigenen Experimente dieselbe Ansicht aus (Eder's Jahrbuch für Phot. für 1892. S. 273). Betreffs der Eigenschaften der mittels ammoniakalischer Silberlösung hergestellten Emulsionen bemerkt Hübl: Setzt man das ammoniakalische Silber dem Bromsalzcollodion zu, so bildet sich das Bromsilber bei Bromsalz-Ueberschuss, die Emulsion ist in der Durchsicht blau; giesst man die

Bromsalzlösung in das gesilberte Collodion, so bildet sich das *AgBr* bei Silbernitrat-Ueberschuss und die Emulsion ist in der Durchsicht grau-orange und gibt kräftigere Negative als in ersterem Falle. Nach vollendeter Emulsionirung soll stets das lösliche Bromsalz oder etwas lösliches Chlorid vorherrschen.

X. Haltbarkeit verschiedener Emulsionen.

Die mit Bromid-Ueberschuss hergestellten Emulsionen sind unbegrenzt haltbar (z. B. diejenige von Jonas, Chardon etc.). Collodionemulsion, welche mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt ist, oder solche, welche mittels Silberoxydammoniak (Hübl's Emulsion) hergestellt ist, neigt beim Aufbewahren zur Schleierbildung. Die mit Silberoxydammoniak hergestellte Emulsion kann haltbar gemacht werden, wenn man ihr eine geringe Menge einer kräftigen Säure zusetzt; besonders wirksam ist Schwefelsäure oder Aethylschwefelsäure, welche man durch Mischen von 30 g gepulvertem äthylschwefelsauren Natrium, 1000 ccm absolutem Alkohol und 8 g conc. Schwefelsäure und mehrtägigem Stehen herstellt; es scheidet sich das in Alkohol unlösliche Natriumsulfat aus und Aethylschwefelsäure geht in Lösung; auf 1 Liter Emulsion benöthigt man 5 ccm dieser filtrirten Flüssigkeit (Hübl). Essigsäure wirkt bei ammoniakalisch gefällten Emulsionen zu schwach, besser ist Milchsäure (Hübl). Dagegen ist Emulsion, welche (nach Jonas) bei Ueberschuss von Essigsäure von Anfang an gemischt wurde, sehr haltbar.

Interessant ist es, dass man an dem Farbenton des mit Pyrogallol alkalisch entwickelten Negativs oft einen Unterschied bemerken kann; Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat geben oft Matrizen mit einem grünlichen Stich, jene mit überschüssigem Bromid zeigen eine röthliche oder bräunliche Farbe (Wortley[1]).

Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat zersetzen sich bei zu langem Stehen, indem allmählich stärker werdender Schleier auftritt; also ist die Zeit des Reifens in diesem Falle begrenzt.

Es wurde auch empfohlen die Collodionemulsion mit überschüssigem Silbernitrat reifen zu lassen und dann erst das letztere durch zugesetztes lösliches Chlorid zu beseitigen — ein guter Plan, weil man die Empfindlichkeit zuerst steigert, dann die Schleierbildung hindert; diesen Weg schlugen Mehrere ein (s. S. 394).

Diese Idee, das Bromsilber-Collodion zuerst mit geringem Ueberschuss von Silbernitrat herzustellen und die Emulsion einige Zeit reifen zu lassen, dann das Silbernitrat durch ein lösliches Chlorid (Chlorcobalt oder Chlorcalcium) zu entfernen, ging im Jahre 1874 von Carey Lea und fast gleichzeitig von Newton aus[2]); ersterer bediente sich des Kupferchlorids, das er wegen seiner Unzuverlässigkeit später durch das sicherer wirkende Chlorcobalt ersetzt, letzterer empfahl schon damals Chlorcobalt oder Chlorcalcium[3]).

---

1) Phot. Mitth. Bd. 8, S. 90.

2) Vergl. den Prioritätsstreit in Phot. News. 1876. S. 382.

3) Newton, Phot. News. 1875. S. 344, 409, 557 und 628.

Singer fand diese Methode sehr empfehlenswerth und legte einen Hauptwerth darauf, dass er die mit der ungewaschenen Emulsion überzogenen Platten nach dem Erstarren mit einem alkoholischen Präservativ überzieht, wodurch die Manipulation rascher wird[1]).

Später machte Singer eine sehr vortheilhafte Verbesserung seines Verfahrens, aus einer Bromsilber-Emulsion das überschüssige Silbernitrat durch Chloride zu entfernen, bekannt[2]): Wenn man eine mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte Bromsilber-Collodionemulsion mit festem grobkörnigen Chlornatrium unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen lässt, so wird alles Silbernitrat in Chlorsilber umgewandelt, der Ueberschuss von Chlornatrium bleibt am Boden der Flasche und kann durch Decantiren oder Filtriren über Wolle entfernt werden; bei der unendlich geringen Löslichkeit von Chlornatrium in Aetheralkohol können nur minimale Mengen in die Lösung gehen. Diese Methode ist besonders dann geeignet, wenn die Emulsion noch ungewaschen zum Ueberziehen von Platten, welche nur mit einem alkoholischen Präservativ gewaschen werden, dienen soll.

In analoger Weise kann der Silbernitrat-Ueberschuss durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk (Bildung von kohlensaurem Silberoxyd) oder Cyankalium (Bildung von Cyansilber) entfernt werden (Singer[3]), womit man die Emulsion 6 bis 24 Stunden damit in Berührung lässt.

Dem Vorgange Newton's und Singer's schloss sich auch Chardon in seiner von der „Société française de Photographie" preisgekrönten Brochure „Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent" an. Er vermeidet einen Ueberschuss von löslichem Bromid, da angeblich bei einem Ueberschuss von Bromid die Herstellung einer guten Emulsion nicht möglich sei (?). Deshalb stellt er die Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat her und beseitigt (wie Newton) diesen geringen Ueberschuss mit Chlorcobalt, wobei Chardon (was sehr wichtig ist!) dem Chlorsilber keinen weiteren günstigen Einfluss auf Empfindlichkeit etc. zuschreibt, sondern nur auf diese Weise das Silbernitrat entfernt, ohne lösliche Bromide (welche er vermeiden will) vorherrschen zu lassen.

Die mit überschüssigem löslichen Chlorid präparirte Bromsilber-Collodion-Emulsion ohne Sensibilisator braucht eine ungefähr 3 mal längere Belichtungszeit als eine analoge Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss; erstere mit einem Sensibilisator, z. B. Tannin, wird wesentlich empfindlicher und kommt letzterer nahe (s. S. 398). Grössere Mengen von überschüssigem löslichen Chlorid drücken die Lichtempfind-

---

1) Phot. Mitth. 1876. Bd. 12, S. 276; aus Philad. Phot. — a) Bromcollodion: 90 g Alkohol, 150 g Aether, 2,25 g Pyroxylin, 5 g Bromammonium-Cadmium, welches durch Lösen und Eindampfen von 186 Theilen Bromammonium und 276 Theilen Bromcadmium erhalten wird. — b) Auf 30 g Bromcollodion werden 1,06 g Silbernitrat, gelöst in 7,5 g heissem Alkohol, zugesetzt, Die Emulsion hat jetzt einen Ueberschuss von 12 bis 18 cg Silbernitrat und mit diesem lässt man sie reifen. Nach 12 Stunden werden 0,1 g wasserfreies gepulvertes Chlorcalcium hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und nach 6 Stunden durch feines Zeug filtrirt. Ohne zu waschen werden damit Platten überzogen und das alkoholische Präservativ (90 Alkohol, 0,75 Tannin, 0,75 Salicin, 0,31 Gallussäure) aufgegossen.

2) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 214; aus Philad. Phot.

3) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 215; aus Philad. Phot. — Es ist bemerkenswerth, dass Cyankalium das Pyroxylin denitrirt und das Collodion dünnflüssiger macht (Verf.).

lichkeit des Bromsilbers bei Weitem nicht so stark herab, wie lösliches Bromid; letzteres hält aber die Platten klarer. Uebrigens werden ja bei dem Fällen der Collodionemulsion mit Wasser alle derartigen grösseren Salzmengen entfernt (Eder).

Der Verfasser hat gefunden, dass Bromsilber-Emulsionen, welche mit überschüssigem löslichen Bromid und andererseits mit überschüssigem Chlorid dargestellt sind, dieselbe Empfindlichkeit zeigen, wenn sie beide mit Wasser gefällt und gut gewaschen und mit ein und demselben Sensibilisator (Tannin, Morphin) versetzt wurden.

XI. Wirkung von Präservativen (Sensibilisatoren) auf Brom-Collodionemulsion.

Wird Bromsilber mit überschüssigem Sibernitrat in Collodion emulsificirt, so ist die Emulsion nach Waschen empfindlich genug und braucht keinen Sensibilisator, weil das anhaftende Silbernitrat diesen Dienst leistet.

Es ist bemerkenswerth, dass Bromsilber, welches mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellt ist, durch organische Sensibilisatoren oder, wie sie der Photograph häufig nennt, „Präservative", selten verbessert, ja sogar oft verschlechtert wird, weil das als guter Sensibilisator wirkende Silbernitrat zersetzt und durch einen schlechteren organischen Sensibilisator ersetzt wird.

Dies erkannte schon Sayce 1864 [1]) und später namentlich Wortley [2]), welcher fand, dass die organische Substanz bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbernitrat in der Emulsion keine Steigerung der Empfindlichkeit, sondern im Gegentheil eine Verminderung bewirke. Diese richtige Angabe wurde von Vogel stark unterstützt und brach sich aber langsam Bahn (vergl. S. 369).

Namentlich beim Aufbewahren zersetzen sich silbernitrathaltige Emulsionen, welche als „Präservativ" zugleich Tannin, Gallussäure etc. enthalten und geben dünne schleierige Bilder. Solche Emulsionen, welche mitunter (besonders durch Carey Lea) angegeben wurden, sind nicht empfehlenswerth.

Aber auch Mischungen von Silbernitrat mit anderen Sensibilisatoren, welche ersteres nicht zersetzen (z. B.: Narcotin, Codeïn), sensibilisiren nicht stärker als Silbernitrat allein, denn das letztere ist der kräftigere

---

1) Schon Sayce schrieb 1864, dass ein Bromsilber-Collodion, in welchem Bromammonium ein wenig im Ueberschuss ist, an sich wenig empfindlich ist, wohl aber durch die Hinzufügung von Tannin empfindlich gemacht werden kann, welches er in das Collodion eintrug. Ferner: „für diesen Fall (Tanninzusatz) darf aber keine Spur eines Ueberschusses von freiem Silbernitrat sich in dem Collodion befinden!" (Phot. Mitth. 1865. Bd. 2, S. 62; aus Phot. News.).

2) Brit. Journ. Phot. 1876. Bd. 23, S. 65.

Sensibilisator und kommt allein zur Geltung; jedenfalls sind orthochromatische Collodionemulsionen, welche Eosinsilber enthalten, nur mit solchen organischen Substanzen zu sensibilisiren, welche das letztere nicht zersetzen; deshalb sind Zusätze von Tannin etc. in diesem Falle zu vermeiden und Alkaloide zu wählen (Hübl).

Mit bestem Erfolge führte Warnerke das Bromsilber-Collodion-Verfahren ohne Präservativ durch, wofür er den Preis von der Belgischen photographischen Gesellschaft erhielt. Er versetzte ein Bromzink-Collodion mit überschüssigem Silbernitrat und dann (um Verschleierung zu verhindern) mit Königswasser (s. u.). Diese Emulsion wurde ohne irgend einen Sensibilisator oder organisches Präservativ verwendet. Leider ist sich auch Warnerke über die Wichtigkeit des überschüssigen Silbernitrates, welches noch nach dem Zusatze des Königswassers vorherrschen soll, nicht klar geworden; denn er sagt: „die Emulsion enthält häufig einen kleinen Ueberschuss von Silbernitrat oder von Königswasser“, von dem er sie durch Waschen befreit. Ueber das „entweder — oder“ darf aber nicht so leicht hinweggegangen werden, wie es von Warnerke und der zur Prüfung seiner Arbeit zusammengetretenen Commission geschehen ist.

Wird Bromsilber in Collodion mit überschüssigem löslichen Bromid emulsificirt, gewaschen und dann Platten überzogen, so sind dieselben sehr unempfindlich und geben dünne, kraftlose Bilder: Es mangelt in diesem Falle der Sensibilisator.

Setzt man zur Emulsion Tannin, Gallussäure, Morphin u. dergl. oder badet die Platten in Lösungen derselben oder in albuminhaltigen Flüssigkeiten, so steigt die Empfindlichkeit um das 3 bis 10fache und die Bilder entwickeln sich brillant, klar und kräftig. Besonders günstig wirkt bei solchen Emulsionen der Zusatz von Eosinsilber, wobei die Emulsionen nicht nur eine Steigerung ihrer Gesammtempfindlichkeit erfahren, sondern auch zugleich orthochromatische Wirkung zeigen.

Aehnlich verhält sich Chlorbromsilber mit überschüssigem löslichen Chlorid, wenngleich in diesem Falle der Unterschied nicht so stark bemerkbar wird.

Diese Emulsionen benöthigen also Präservative oder Sensibilisatoren, welche zumeist starke Absorptionsmittel für Brom sind (s. Chemische und optische Sensibilisation Theil II dieses Werkes, S. 31).

Eine mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugte und gefällte Collodionemulsion, hinterher mit einem Sensibilisator versetzt, hat vor der mit Silbernitrat-Ueberschuss erzeugten unverkennbare Vorzüge, selbst wenn erstere bei gleicher Entwickelung weniger empfindlich sein

sollte; weil sich die geringe Empfindlichkeit durch die Möglichkeit, einen sehr starken Entwickler gefahrlos anwenden zu können, ausgleicht.

Offenbar waren es dieselben Gründe, aus welchen Bolton noch 10 Jahre nach seinen ersten Arbeiten über Bromsilber-Collodion dabei blieb, das lösliche Bromid vorwalten zu lassen, trotzdem inzwischen (s. S. 390) vielfach der Silbernitrat-Ueberschuss modern geworden war. Auch Cooper blieb dabei, dass „für Zwecke, wo es auf eine kurze Exposition nicht ankommt, die Emulsionsplatten mit einer Spur eines Bromüberschusses die sichersten und reinlichsten sind“ [1]). Cooper, Singer, Chardon wollten von überschüssigem Silbernitrat nichts wissen und Wilde spricht sich direct für überschüssiges lösliches Bromid aus, weil damit sich am sichersten arbeiten lasse.

In der That neigt derartige Emulsion am wenigsten zur Verschleierung bei der Entwickelung oder allmählichen Verschlechterung durch atmosphärische Einflüsse.

Die Präservative werden meistens in nachfolgender Weise auf die Bromsilber-Collodionschicht gebracht: Man giesst das Bromsilber-Collodion auf die Glasplatten, lässt abfliessen und unter stetiger Bewegung so lange trocknen, bis das Collodion an der Abtropfecke sich butterartig anfühlt; völlig trocken darf die Schicht nicht werden. Man taucht nun die Platte entweder direct in das Präservativbad bis die fettigen Streifen verschwunden sind (was 2 bis 4 Minuten dauert) oder badet sie in Wasser bis dieses gleichmässig angenommen wird und übergiesst dann zweimal mit dem Präservativ (die erste Portion soll das Wasser verdrängen), dann lässt man trocknen.

Die Präservative können auch in das Bromsilber-Collodion selbst gegeben werden, so dass die damit überzogenen Platten ohne weiteres Baden oder Uebergiessen verwendbar sind (siehe unten); allerdings fand der Verfasser, dass der Effect in diesem Falle nicht immer so gut ist, wie beim Baden der erstarrten Collodionschicht in der wässerigen Lösung des Präservativs.

Nichtsdestoweniger empfehlen Viele das Präservativ direct zur Emulsion zu geben, z. B. Chardon Cinchonin und Chinin (s. S. 399). Baron Hübl empfahl insbesondere Narcotin und Codeïn (s. u.), weil mit diesen Zusätzen die Emulsion nachreift und an Empfindlichkeit und Kraft gewinnt. Er untersuchte eine Anzahl von Alkaloïden auf ihre Sensibilisirungsfähigkeit und fand:

Chinidin, Cinchonin, Morphin und Coffeïn steigern die Empfindlichkeit auf beinahe das Doppelte und beeinflussen günstig die Dichte des Negativs;

1) Phot. Mitth. 1873. 9, S. 375; aus Brit. Journ. Almanac.



Papaverin vermehrt die Dichte und hält sehr klar, ohne aber die Empfindlichkeit erheblich zu steigern;

Narceïn, Apomorphin und Meconin geben schleierige, kraftlose Platten und sind als Sensibilisatoren nicht zu brauchen;

Codeïn und Narcotin übertreffen in ihrer Wirkung alle bisher angeführten Substanzen, sie steigern nach mehrtägiger Einwirkung die Lichtempfindlichkeit der Emulsion auf das Zwei bis Dreifache und vermitteln das Entstehen glasklarer, brillanter Negative. Bei Narcotinzusatz neigen die Emulsionen zu übermässiger Brillanz, während die Sensibilisirung mit Codeïn zarte, weiche Matrizen liefert.

Es scheint gleichgiltig zu sein, ob man die reinen Alkaloïde oder ihre Acetate verwendet.

Abney fügte 1 Theil gesättigte alkoholische Guajacgummi-Lösung zu 5 bis 20 Theilen Collodionemulsion [1]); vor dem Entwickeln müssen solche Platten mit Alkohol übergossen werden.

Der Verfasser versuchte den Zusatz von 0,2 g Tannin oder besser ebensoviel Gallussäure pro 100 ccm Bromsilber-Collodion mit gutem Erfolg, obschon Baden der Schicht in der wässerigen Lösung vielleicht besser ist.

Als „Präservative“ oder richtiger Sensibilisatoren für Collodionemulsionen, welche meistens als Bäder angewendet werden, dienen: Tannin in wässeriger 1 bis 3procentiger Lösung. Dieses Mittel gibt klare und sehr kräftige Bilder.

Tannin, schon von Sayce 1864 als guter Sensibilisator für Bromsilber-Collodion erkannt, kann sowohl in die Emulsion selbst gegeben oder als Bad verwendet werden. Nach Carey Lea [2]) gibt es leicht harte Bilder; er mischt es daher mit Gummi arabicum und Zucker (z. B. 1 g Tannin auf 5 g Gummi und Zucker), Albumin etc. etc.

Durch den Zusatz von Gummi werden die Poren des Collodions nach dem Trocknen offen erhalten und die Entwickelung geht sicher und ohne Fleckenbildung vor sich. Zu viel Gummi bewirkt das Loslösen der Collodionhaut vom Glase.

Pyrogallol in Bier gelöst (1:480), von Abney empfohlen [3]), gibt weichere Bilder.

Gallussäure gibt weichere Bilder als Tannin, gibt aber bei zu grosser Concentration Krystallisationen auf der Platte, weshalb man oft Gummi oder Zucker zusetzt, z. B. 150 ccm Wasser, 12 g Gummi arabicum, 3 g Zucker, 0,7 g Gallussäure. Boivin empfahl eine Lösung von 1 Th. Gallussäure und 15 Th. Tannin in 300 Th. Wasser, worin man die Platten badet und freiwillig trocknen lässt [4]).

---

1) Abney, Photography with emulsions. 1882. S. 85.

2) Phot. Archiv. 1871. S. 7.

3) Abney, Photography with emulsions. 1882. S. 90. Phot. News. 1879. S. 267. — Durch diesen Zusatz wird die Schicht hornartig.

4) Brit. Journ. Phot. 1877. S. 329.

Morphin [als Bad (1:800)] wirkt auf Bromsilber-Collodion ohne Silbernitrat-Ueberschuss so sensibilisirend wie Tannin; letzteres gibt aber den Bildern mehr Kraft. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat reducirt das Morphin dieses. Auch das essigsaure Morphin ist wirksam, z. B. in einer Lösung 1:200 und etwas Essigsäure oder noch $^1/_4$ Pyrogallol vom Gewichte des Morphinsalzes [1]).

Salicin (später neben Gallussäure und Tannin verwendet) wurde von Wortley 1872 als Bad für Collodion-Emulsionsplatten benutzt. Chinin (zu 0,2 g pro 100 ccm Emulsion) ist nach Chardon ein besserer Zusatz zu seiner Emulsion (siehe unten) als Morphin (welches auch ein gutes Präservativ ist), Cinchonin oder Aesculin [2]). Cinchonin mit Tannin-Gallussäure soll ein gutes Präservativ (als Bad) sein; Ipecacuanadecoct soll ähnlich wie Morphin wirken [3]).

Daturin wirkt nach Carey Lea gut, doch sind nach demselben Tannin oder Carmin-Schwefelsäure besser (s. S. 400).

Flavin (ein gelbes Pulver aus Quercetron bereitet für die Färberei) gibt mit Gummi empfindliche Emulsionsplatten; jedoch werden helle Gegenstände und die Luft unrein (Carey Lea).

Nägelchen-Absud wirkt ungefähr gleich dem Kaffee, arbeitet aber reiner. Lackmus ist gut, das Bild verschwindet aber bald von der Platte, wenn es nicht bald nach dem Exponiren entwickelt wird [4]), besonders wenn die Lackmus-Lösung durch Säuren roth gefärbt war.

Harnstoff wurde besonders für Emulsionen mit Silbernitrat-Ueberschuss empfohlen, weil er sich mit letzterem nicht zersetzt [5]).

Gummi arabicum gibt nach Carey Lea bei Bromsilber-Collodion (mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirt) grosse Empfindlichkeit, allein ungenügende Intensität, weshalb man andere Substanzen, am besten Tannin, zusetzt [6]) s. S. 398.

Legt man eine mit Collodionemulsion überzogene Platte in Wasser und dann in Gelatinelösung (1:24), die auch noch andere Sensibilisatoren enthalten kann [7]), so gestatten die Platten nach dem Trocknen die Anwendung eines ebenso starken Entwicklers als Gelatine-Emulsion, während sonst augenblicklich Schleier entstehen würden. Die Gelatine kann schliesslich mit etwas warmem Wasser entfernt werden. Solche Bilder haben die volle Brillanz nasser Collodionplatten [8]). Auch Monshat empfahl einen Gelatine-Ueberzug [9]) (vergl. Seite 383).

Wortley schlug 1876 den Zusatz von gelöster Gelatine zur Collodionemulsion vor [10]). Wilde mischte schwach erwärmte Gelatine-Emulsion mit gleichem Volumen

---

1) Boivin, Brit. Journ. 1877. S. 315.

2) Phot. par émulsions sèche au bromure d'argent. 1877.

3) Boivin nimmt 1 Th. Gallussäure, 1 Th. Tannin, 1 Th. Cinchonin, 360 Th. Alkohol und 2000 Th. Wasser (Brit. Journ. Phot. 1877. S. 315).

4) Carey Lea (Phot. Archiv. 1871. S. 8). Er hatte früher diese Substanz empfohlen.

5) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 431.

6) Phot. Archiv. 1871. S. 7.

7) Z. B. auf 500 ccm Gelatinelösung 1 g Soda oder Ferrocyankalium (vergl. auch Bd. III bei „Gelatine-Emulsion".

8) Banks, Brit. Journ. Phot. 1883. S. 132, 202, 236. Phot. Wochenbl. 1883. S. 114, 151, 162.

9) Brit. Journ. Phot. Almanac for 1880. S. 190.

10) Brit. Journ. Phot. 1876; auch 1877. S. 136.

Collodionemulsion; die ausgeschiedene Masse wird in 10 Th. Alkoholäther gelöst und diese Lösung reicht hin das zehnfache Volumen Bromsilber-Collodion zu „organificiren". Jedoch wird in dieser Weise nicht die Empfindlichkeit der Gelatine-Emulsion erreicht.

Albumin als Ueberzug für gewaschene Collodion-Emulsionsplatten arbeitet nach Carey Lea nur in Verbindung mit anderen Substanzen gut[1]). Bei seinen verschiedenen Jodbromsilber-Emulsionen wendete er ein Gemenge von Albumin mit Gummi, Tannin, Gallussäure an[2]); er schreibt den Albuminmischungen die Eigenschaft zu, seinen (mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellten) Platten grosse Feinheit und ausgezeichnete Empfindlichkeit zu geben.

Bei Bromsilber-Platten mit überschüssigem löslichen Bromid ist Albumin von geringerer Wirkung als Tannin, Gallussäure etc.

Thee- oder Kaffee-Absud sensibilisiren wahrscheinlich vermöge ihres Gerbstoffgehaltes. Gebrannter Kaffee ist wirksamer als ungebrannter. Z. B. wurde 1 Theil gemahlener gebrannter Kaffee und 12 Theile kochendes Wasser nach dem Erkalten mit Gallussäure gesättigt als Präservativ für Bromsilber-Collodion zu Diapositiven empfohlen[3]). Nach Carey Lea gibt Kaffee weniger Empfindlichkeit und weniger klare Schatten als Tannin[4]). Der von Newton vorgeschlagene Theeaufguss soll nach Carey Lea[5]) sehr gut sein (besser als Tannin oder Kaffee), und zwar 1 Th. Thee mit 24 Th. Wasser warm durch einige Stunden digerirt, arbeitet am besten ohne weiteren Zusatz und gibt klarere Bilder als Carminschwefelsäure, jedoch weniger Zeichnung in den Schatten.

Carmin-Schwefelsäure wurde als Präservativbad von Carey Lea empfohlen[6]) und dem Tannin, Kaffee, Gallussäure, Eiweiss vorgezogen; es wurde auch von Stolze bei seinen Aufnahmen der Ruinen von Persepolis mit Erfolg verwendet[7]); Stolze's Emulsion enthielt überschüssiges Silbernitrat; Gummizusatz zur Carminlösung schädigte die Haltbarkeit und Reinheit.

Zusatz von Curcumatinctur in Bromsilber-Collodion wurde als Mittel gegen Lichthöfe empfohlen[8]).

---

1) Phot. Archiv. 1871. S. 8; aus Brit. Journ. Phot. Archiv. 1871. S. 7.

2) Phot. Corresp. 1875. 12, S. 165; aus Brit. Journ. — Vorschrift: 360 g Wasser, 30 g dicke mit Zucker versetzte Gummilösung, 30 g präparirtes Albumin (hergestellt durch Schlagen von Eiweiss mit dem gleichen Volumen Wasser unter Zusatz von 5 Tropfen Essigsäure), 30 g alkoholische Gallussäure (1:8), endlich 15 g einer wässerigen (1:8) Tanninlösung.

3) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 738. Phot. Wochenbl. 1884. S. 398.

4) Phot. Archiv. 1871. S. 9.

5) Ebenda S. 264.

6) 30 g beste Cochenille werden mit 20 ccm rauchender Schwefelsäure zu Brei zerrieben, dann noch 20 ccm Schwefelsäure zugesetzt, im Wasserbade kurze Zeit erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten eine Woche lang hingestellt. Dann setzt man 600 ccm Wasser zu und so viel Kalkmilch, dass die Mischung rothes Lackmuspapier bläut; hierauf wird filtrirt und mit Wasser das Filtrat auf 1600 ccm gebracht. Als Präservativ dient 12 Th. dieser Lösung, 84 Th. Wasser, 1 Th. Gummi und 1 Th. Zucker (Phot. Archiv. 1871. S. 9).

7) Phot. Wochenbl. 1881. S. 245.

8) Brit. Journ. Phot.; aus Phot. Archiv. 1876. S. 79.

In die Bromsilber-Collodion-Emulsion wurde nach Abney zuerst Albumin gegeben, welches er dem Wortley'schen Gelatinezusatz vorzieht[1]; er fügte dem Bromsilber-Collodion ein wenig mit etwas Ammoniak versetztes wässeriges Albumin zu, bevor er das angesäuerte Silbernitrat (in geringem Ueberschuss) zusetzte.

Es wurden ausser den oben angegebenen Zusätzen noch viele andere zur Collodionemulsion empfohlen, diese haben den Zweck, grössere Klarheit zu erzielen (z. B. Säuren, welche während der Emulsification zugesetzt werden, s. S. 385) oder die Empfindlichkeit zu erhöhen (z. B. Zusatz von überschüssigem Silbernitrat, welches wieder ausgewaschen wird, s. S. 389).

Harze. In der Collodionemulsion mit überschüssigem Silbernitrat ist Zusatz von Schellack nach Carey Lea von guter Wirkung, obschon er andere Präservative vorzog; bei Abwesenheit von Silbernitrat soll nach Lea das Harz ohne Wirkung sein[2]). Plücker fügte 0,3 Proc. Schellack zur Emulsion[3]); Stillmann 0,2 Proc. Ammoniak-Gummi[4]). Carey Lea beobachtete schon 1867 die günstige Wirkung von Guajacgummi in Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat[5]); später empfahl es Abney, s. S. 398. Bollone verwendete ordinäres Harz[6]). Dawson verwarf die Harze, weil sie die Schicht undurchdringlicher machen[7]).

Ein geringer Zusatz von Chlorgold soll nach Newton[8]) das Bromsilber-Collodion empfindlicher machen, z. B. 2 Tropfen Chlorgoldlösung (1 : 60) pro 250 ccm Emulsion oder ein Bad von wässerigem Chlorgold in grosser Verdünnung (1 Tropfen Goldlösung auf 360 ccm Wasser; jedoch tritt mit der gesteigerten Empfindlichkeit anfangs Schleier auf, nach einer Woche arbeitet die Emulsion klar, später verschwindet die Wirkung wieder[9]).

Salpetersaures Uranoxyd wurde von Wortley als schleierwidriges Mittel während der Emulsification zugesetzt[10]).

Wortley führte apfelsaures Silber in die Emulsion ein und rühmte die Empfindlichkeit und Brillanz solcher Platten[11]).

Jodtinctur (Lösung von Jod in Alkohol) wird zur fertigen Emulsion gegeben, wenn sie bei einer Vorprobe schleierige Bilder ergeben hat. Es genügten einige wenige Tropfen, um den Schleier zu zerstören, jedoch soll man nach dem Zusatze mindestens 12 Stunden warten bis die Reaction vollendet ist. Bromsilber wirkt ähnlich.

---

1) Brit. Journ. 1877. S. 136 und 294. Phot. News. 1877. S. 175 und 202. Dabei geht nämlich Silberalbuminat in die Emulsion.

2) Phot. Archiv. 1867. S. 378. Phot. Mitth. Bd. 11, S. 21.

3) Phot. Corresp. 1874. Bd. 11, S. 15; aus Bull. Belge.

4) Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 122.

5) Phot. Archiv. Bd. 8, S. 378.

6) Bull. soc. franç. 1873. S. 205.

7) Phot. Archiv. 1869. Bd. 10, S. 148.

8) Phot. News. 1878. S. 9.

9) Newton, Brit. Journ. Phot. Almanac for 1876. S. 166.

10) Das Uransalz wird in 2 Th. Aether gelöst; das Krystallwasser sammelt sich am Boden. Zur Emulsion setzt man die ätherische Lösung. Auf 1 Th. Bromsalz nimmt Wortley 4 Th. Urannitrat, welches er mit Salpetersäure ansäuerte, wenn es nicht sauer reagirt (Phot. Archiv. 1872. S. 74).

11) Phot. Archiv. 1873. S. 116.

Aloëtinctur gibt in einigen Tropfen der Bromsilberemulsion (mit etwas $AgNO_3$-Ueberschuss) nach Carey Lea bessere Resultate als Schellack, Guajac oder kampferhaltige Seifentinctur[1]). Constant erhielt durch Ersetzen der Aloëtinctur durch Tolubalsam sehr gute Resultate[2]).

Fox setzte alkoholische Seifenlösung zu, so dass sich in der Emulsion ölsaures Silber bildete[3]).

Ueber die Wirkung von Farbstoffen s. bei orthochromatischem Collodionverfahren (weiter unten).

---

1) Phot. Archiv. 1867. S. 380.

2) Phot. Archiv. 1868. S. 219.

3) Phot. Almanac for 1875. S. 55.

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

DIE WICHTIGSTEN OPERATIONEN BEI DER DARSTELLUNG VON COLLODIONEMULSIONEN.

I. Mischung des gelösten Silbernitrates und des gelösten Bromsalzes bei Gegenwart von Collodion.

Die alkoholische Silbernitrat-Lösung soll nur in kleinen Theilen, sehr allmählich und unter heftigem Schütteln dem bromirten Collodion zugesetzt werden; sonst entsteht grobes (resp. flockiges) Bromsilber, welches sich bald zu Boden setzt und kaum wieder fein emulsificirt werden kann, so dass man die Emulsion verloren geben muss (s. S. 372).

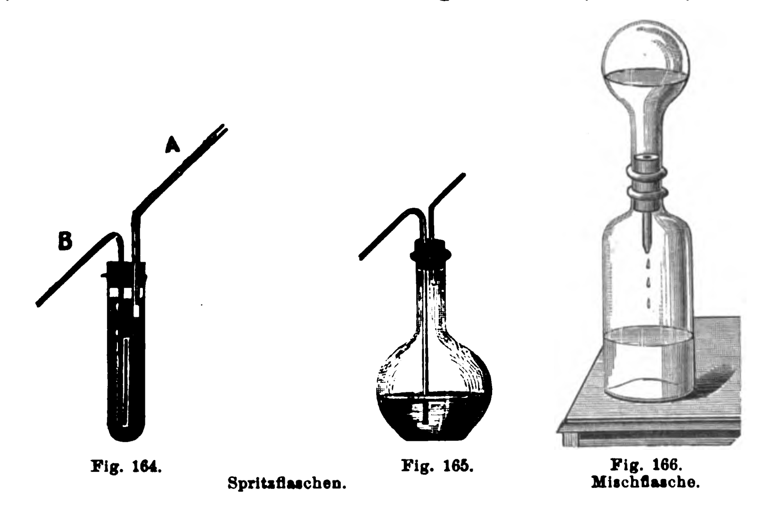


Fig. 164. Fig. 165. Spritzflaschen. Fig. 166. Mischflasche.

Dazu kann man sich einer Spritzflasche bedienen. Für kleine Quantitäten Silberlösung hat dieselbe die Form von Fig. 164, für grössere Quantitäten diejenige von Fig. 165. Man bläst bei *A* hinein und es spritzt dann die Silberlösung in dünnem Strahl bei *B* in das in einer Flasche befindliche bromirte Collodion; inzwischen schüttelt man öfter heftig.

Davanne[1]) richtete einen einfachen Apparat zum Mischen her und erzielte dadurch sehr feine Emulsionen. Er brachte die alkoholische Lösung des Silbernitrates in einen Glaskolben und verschloss denselben mit einem durchbohrten Kork, welcher eine einerseits in eine Spitze ausgezogene Glasröhre trug (Fig. 166). Der Kork wurde mit dem andern Ende, wie die Figur zeigt, in die Flasche geschoben, welche das bromirte Collodion enthielt. Die beiden Gefässe sind nun verschlossen und stehen nur mittels der ausgezogenen Glasröhre in Verbindung. Erst durch Schütteln und Stossen gelangt die Silberlösung allmählich in die Bromlösung.

Grössere Quantitäten kann man rascher mischen, wenn man die Flaschen durch zwei Glasröhren von höchstens 2 mm Durchmesser ver-

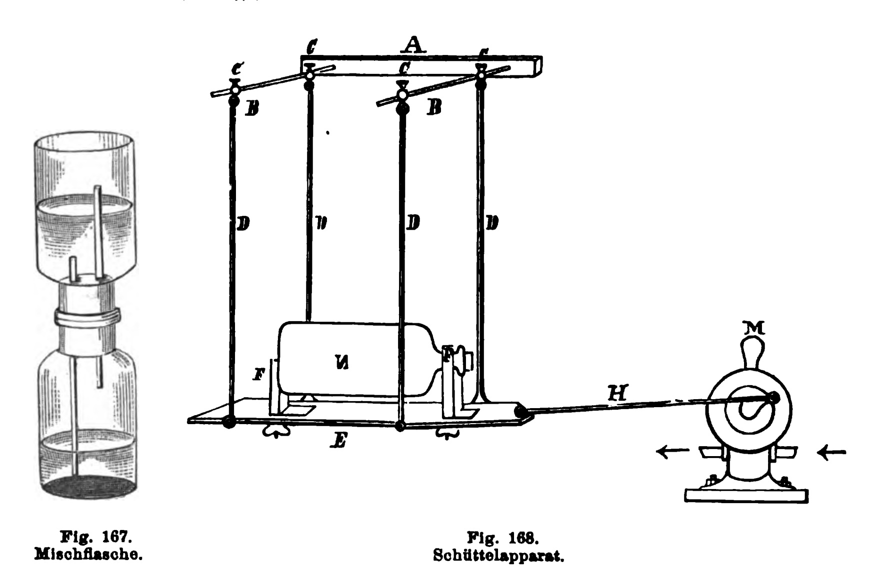


Fig. 167.
Mischflasche.

Fig. 168.
Schüttelapparat.

bindet, wobei die Luft aus der unteren Flasche rascher in die obere entweichen kann (Fig. 167).

Das Mischen mehrerer Liter Emulsion bietet Schwierigkeiten, welche Bardy durch den in Fig. 168 abgebildeten Apparat überwand. An einer flachen 0,6 m langen Eisenstange, welche an der Wand befestigt ist, sind zwei runde Eisenstangen *BB* von 0,4 m Länge aufgenietet. Die Ringe *CCCC* tragen mittels der Eisenstangen *DDDD*, welche sich in Gelenken bewegen, das Brett *E*. Das Ganze ist infolge von Gliederung leicht beweglich. Das Bromsilber-Collodion befindet sich in der Flasche *N*. Ein kleiner Motor (Wassermotor von einigen Meterkilogrammen Kraft) bewegt mittels einer Kurbel den Apparat hin und her. In diesem Apparate liefert selbst ein schlecht emulsificirtes Bromsilber nach 24 Stunden eine feine Emulsion (Bull. Soc. franç. 1877. Phot. Corresp. 1877. S. 220).

1) Bull. Soc. franç. 1877. Phot. Corresp. 1877. S. 215. — Einen ähnlichen Apparat gibt Abney in seinem „Emulsionsprocess" (1. Aufl. 1878; 2. Aufl. 1882) an.

Löst man das Silbernitrat in wenig Wasser und mischt diese Lösung mit Alkohol und Rohcollodion, während man auch das Bromsalz mit Collodion vermischt, so bildet sich beim Mischen des Bromcollodions und Silbercollodions eine sehr feine Emulsion, besonders wenn man das Bromcollodion in das Silbercollodion giesst.

Ueber das Entstehen eines flockigen Bromsilber-Niederschlages in der Emulsion s. S. 371 und 372.

II. Baden des zur Gallerte erstarrten Bromsalz-Collodions in Silbernitrat-Lösung.

Die Methode, Bromsalz-Collodion in eine Tasse zu giessen, erstarren zu lassen und 4 bis 10procentige Silbernitrat-Lösung im Ueberschuss darauf zu giessen, um die zerkleinerte Collodiongallerte im Verlauf einiger Stunden zu silbern, gab Buyron[1]) im Jahre 1873 an. Carey Lea[2]), Phips[3]), Wortley[4]), Fabre[5]) u. A. beschrieben diese Methode näher. Sie ist sehr einfach auszuführen, bietet jedoch bezüglich des Waschens weniger Sicherheit als das Fällen einer flüssigen Emulsion

1) Bull. Soc. franç. 1873. S. 312.

2) Phot. Mitth. 1875. Bd. 12, S. 198. Phot. Corresp. 1875. S. 201. Brit. Journ. Phot. Nr. 781, S. 196.

3) Bull. Soc. franç. 1874. S. 310; aus Brit. Journ.

4) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 137. Phot. News. — Das in eine flache Schale gegossene und nach Verdunstung des Aethers erstarrte (nicht getrocknete!) Bromcadmium-Collodion soll sich nach Wortley in einem starken Silberbade (1 : 4) in einer halben Stunde silbern, sobald die Stücke ungefähr 3 mm dick sind. Das anhaftende Silberbad suchte er zuerst durch Abspülen mit Wasser, darauffolgendes 10 Minuten langes Baden in wässerigem Bromkalium (1 : 16) und nochmaliges Waschen zu entfernen; dieses Product trocknet er dann bei mässiger Wärme. Vor dem Gebrauche löste er sie in Alkoholäther und verwendete sie sofort oder setzte einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Gummi arabicum in Glycerin oder ein anderes Präservativ zu.

5) Fabre (dessen Broschüre s. Literatur S. 367); auch Phot. Corresp. 1880. S. 216) verfährt folgender Weise: A. Collodion: 50 ccm Alkohol, 50 ccm Aether, 3,5 g Collodionwolle, 1 g Jodcadmium, 2 g Bromammonium und etwas Jodtinctur. B. Silberbad: 1 Th. Silbernitrat, 10 Th. Wasser und etwas Essigsäure. — Das Collodion wird in einer flachen Schale dem Verdunsten überlassen „bis der Finger nicht mehr anhaftet“; hierauf wird die doppelte Menge Silberbad aufgegossen, die Schicht zertheilt und mindestens 1 Stunde lang gesilbert. Man wäscht mit Wasser durch $^1/_4$ Stunde, badet $^1/_4$ Stunde mit Kochsalzlösung, um das freie Silbernitrat in Chlorsilber zu verwandeln und lässt durch 2 Stunden eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron wirken, worauf schliesslich wieder mit Wasser gewaschen wird. Hierauf lässt man das Präservativ durch 10 Minuten wirken. Das Präservativ ist eine Lösung von 1000 ccm Wasser, 30 g Tannin, 1 g Gallussäure, 5 Tropfen Carbolsäure und 100 ccm Alkohol. Dann wird wieder gewaschen, auf Fliesspapier getrocknet und in Aetheralkohol gelöst.

mit Wasser und leistet auch in Bezug auf Regelmässigkeit nicht dasselbe, wie Emulsionen, welche durch Mischen von gelöstem Brom- und Silbersalz dargestellt wurde [1]).

Fabre [2]) badet eine dicke Schicht von Jodbrom-Collodion in einer 10procentigen Silberlösung, wäscht dreimal mit Wasser, dann mit essigsäurehaltigem Salzwasser, hierauf mit doppelt kohlensaurem Natron und schliesslich wieder mit Wasser. Diese Emulsion wird mit einer Tannin-Gallussäure-Lösung übergossen und wieder mit Wasser gewaschen.

Man kann auch Silbernitrat in Collodion lösen, dieses erstarren lassen und in wässeriger Bromkalium-Lösung baden; dieser Vorgang gleicht dann dem „umgekehrten Negativprocess“ Obernetter's (Bd. II dieses Werkes, S. 341).

III. Andere Methoden der Darstellung der Collodionemulsion.

Andere als die soeben beschriebenen Methoden sind auf Seite 371 und 383 angedeutet worden.

Der Vollständigkeit halber ist noch folgende Methode mitgetheilt, welche man „Collodionemulsion ohne Waschung“ betitelte: Papyroxyl (s. S. 193) wird abwechselnd in 1proc. Bromammonium- und 10proc. Silbernitrat-Lösung getaucht bis die Blätter infolge des sich darauf ausscheidenden Bromsilbers das Gewicht verdoppelt haben. Diese mit Bromsilber incrustirten Papyroxylblätter sollen im Aetheralkohol gelöst eine gute (homogene??) Emulsion geben [3]).

Ein anderer vom British Journal of Photography gemachter Vorschlag [4]) besteht darin, kohlensaures Silberoxyd in Bromsalz-Collodion zu geben und eine genügende Menge Salpetersäure zuzusetzen.

IV. Waschen der Collodionemulsion.

Wenn in der Collodionemulsion durch Vermischen von Bromsalzen mit Silbernitrat Bromsilber erzeugt wird, so entsteht als Nebenproduct das entsprechende Metallnitrat, welches durch Waschen ebenso wie ein Ueberschuss von löslichem Bromid oder Silbernitrat entfernt werden muss. Die löslichen Salze würden durch Auskrystallisiren Pünktchen in der Schicht erzeugen; übrigens ist in seltenen Fällen die Emulsion unmittelbar, wie sie präparirt ist, verwendbar, weil sie meistens zuviel Wasser enthält; deshalb wäscht man sie und trocknet dann das

1) Wilde, Phot. Wochenbl. 1883. S. 65.

2) Fabre, La Photographie sur plaque sèche. 1880. Phot. Archiv. 1880. S. 190. Phot. Corresp. 1880.

3) Bull. Assoc. Belge Phot. 1879. S. 131.

4) Brit. Journ. 1872. S. 421.

Bromsilber-Collodion, oder verdrängt das Wasser aus der gewaschenen Emulsion mittels Alkohols, worauf man die alkoholfeuchte Masse in Alkoholäther auflöst.

Schon Bolton hatte kurz nach der Entdeckung des Bromsilber-Collodionverfahrens den Nutzen des Waschens der Emulsion gekannt und besonders im Jahre 1874 hervorgehoben.

Allerdings kann man mit ungewaschenen Emulsionen auch brauchbare Resultate erhalten. Nach Carey Lea[1]) können sogar die ungewaschenen Emulsionen empfindlicher sein, als die gewaschenen (wenn etwas Silbernitrat vorherrschte) und es kommt vor, dass die ersteren auch haltbarer sind (wenn überschüssiges lösliches Bromsalz zugegen war!) d. h. nach längerem Aufbewahren klarer und kräftiger arbeiten, als wenn sie zuvor gewaschen sind. Diese Ansicht wurde mehrfach ausgesprochen[2]). Hierher gehört auch die spätere Angabe Bolton's, dass die mit Wasser gefällte Collodionemulsion mehr schleierig arbeite als jene, welche man nach der Präparation eintrocknen lässt und dann erst wäscht[3]). Auf dem ersteren Wege gelingt aber das Waschen unzweifelhaft vollständiger als auf dem letzteren. Die günstige, d. h. vor Selbstzersetzung bewahrende Wirkung der Nebenbestandtheile lässt sich wohl auf die etwaige saure Reaction derselben zurückführen, sowie auf den während des langen Aufbewahrens in der Emulsion bleibenden etwaigen Ueberschuss von löslichem Bromid oder Chlorid, welcher thatsächlich die Selbstzersetzung, d. i. Schleierbildung infolge des langen Aufbewahrens, hindert.

Gegenwärtig hat man sich fast ausschliesslich für die gewaschenen Emulsionen entschieden.

Das Waschen der Collodionemulsion kann auf mehrfache Weise geschehen:

a) In den früheren Zeiten überzog man meistens die Glasplatten mit der ungewaschenen Emulsion, wusch sie nach dem Erstarren mit viel Wasser und goss dann das Präservativ auf[5]). Diese alte Methode ist zeitraubend und hat den Uebelstand, dass ein (bei der Darstellung der Emulsion schwer vermeidlicher) grösserer Wassergehalt oft die Schicht beeinträchtigt, was bei den anderen Methoden nicht vorkommt.

---

1) Phot. Corresp. 1875. 15, S. 145; aus Brit. Journ.

2) Bull. Soc. franç. 1879. S. 119. Auch Newton, Phot. Mitth. 1878. 15, S. 274.

3) Rommeläre (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 72; aus Bull. Assoc. Belge de Phot.).

4) So verfuhr Cooper (Phot. Archiv. 1871. S. 74), Wortley (ibid. 161), Plücker (Phot. Archiv. 1873. S. 241) u. A.

5) Phot. Mitth. 1871. 7, S. 128; aus Philad. Phot.

Eigenthümlich verfährt Newton, welcher die Platte mit der ungewaschenen Emulsion überzieht und dann (ohne zuvor zu waschen) ein alkoholisches Präservativ [1]) aufträgt, und den Ueberschuss ablaufen lässt. Diese Methode gibt gute Resultate, ist aber nicht so einfach wie jene mit gewaschenen Emulsionen.

b) Die Collodionemulsion wird in eine flache Tasse oder Schale (Fig. 169) ausgegossen, an die Luft hingestellt bis das Collodion durch Verdunsten erstarrt, gallertartig wird und an den Fingern nicht mehr haftet. Dann wird diese Masse zerkleinert und stundenlang mit erneuertem Wasser gewaschen. Die Entfernung der fremden Salze gelingt auf diese Weise nur schwer, da der Kern sehr langsam vom Wasser durchdrungen wird (Eder). Alle besonderen Eigenschaften, die man an derartigen Emulsionen gegenüber den mit Wasser gefällten findet, sind auf mangelhaftes Auswaschen zurückzuführen. Die auf diese Weise gewaschene Collodionemulsion trocknet zu festen, an den Bruchflächen matt glänzenden hornartigen Körnchen oder Stücken ein, die mit dem flockigen Aussehen der gefällten Collodionemulsion nichts gemein haben; sie lösen sich in Alkoholäther viel langsamer auf.

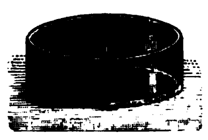


Fig. 169. Glasschale.

Es ist aber eine oftmals gemachte Erfahrung, dass dicke Schichten von erstarrtem, gelatinösem Collodion das Wasser nur äusserst langsam eindringen lassen und deshalb erst nach tagelangem Waschen mit Wasser der Aether und die löslichen Salze entfernt werden. Um das Eindringen des Wassers in das Innere der gelatinösen Collodionemulsion zu erleichtern, setzten Bolton [2]), dann Fox [3]) u. A. der ungewaschenen Collodionemulsion Glycerin zu, gossen sie dann in Tassen, zertheilten sie nach dem Stehen und behandelten dann mit Wasser. Dieser Kunstgriff erleichtert allerdings das Auswaschen und ist dann zu empfehlen, wenn Jemand durchaus die gelatinös eingetrocknete Emulsion waschen will und nicht den besseren Weg, nämlich Fällen der Collodionemulsion mit Wasser, einschlagen will.

c) Am vollständigsten gelingt das Auswaschen der Collodionemulsion durch Vermischen mit viel Wasser, welches das Bromsilber-Collodion in Form von Flocken ausscheidet („ausfällt“), während die löslichen Salze aufgelöst werden. Diese Methode des Waschens hat Carey Lea 1876

---

1) 90 g Alkohol, 0,75 g Tannin, 0,75 g Salicin, 0,31 g Gallussäure; die Lösung wird mit Caramel gelb gefärbt und filtrirt.

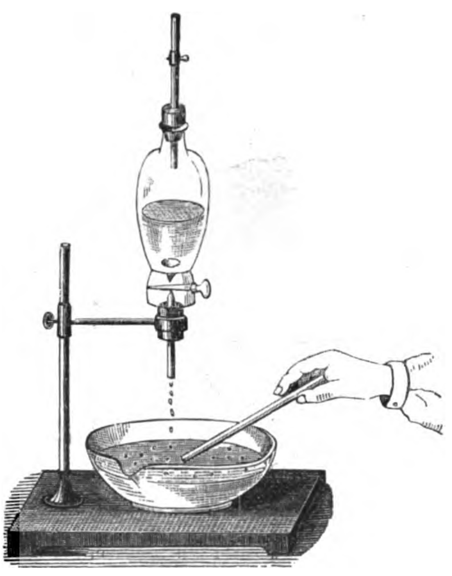
2) Brit. Journ. 1874. 21. S. 39.

3) Ebenda S. 188.

(wahrscheinlich zuerst) angegeben[1]) und Roche[2]) im selben Jahre, sowie später besonders Chardon genauer beschrieben. Der Verfasser wäscht Collodionemulsion immer in dieser Weise.

Man giesst die Emulsion in einem dünnen Strahl in die 8 bis 20fache Menge Wasser und rührt dabei mit einem Glasstabe kräftig um. Es bildet sich eine poröse, flockige Masse, welche sich in Klümpchen ballt und leicht auf einem groben Leinwandfilter gesammelt werden kann, worauf man die Flüssigkeit herauspresst und in einer Schale mit reinem Wasser mehrmals wäscht und schliesslich auf Fliesspapier zum Trocknen ausbreitet.

Erwärmt man das Wasser zum Fällen auf 50 bis 60 Grad, so bilden sich zartere Flocken, welche das Bromsilber trotzdem besser zurückhalten und das Waschen erfolgt rascher, aber der Verlust an Emulsion ist grösser; man hüte sich aber dann, die gefällte Emulsion zu stark zu pressen und nehme sich vor einer Entzündung der rasch entweichenden Aetherdämpfe in Acht.


Fig. 170. Fällen von Collodionemulsion mit Wasser.

Sehr praktisch ist nachstehend beschriebener kleiner Apparat. Ein Glastrichter von der in Fig. 170 abgebildeten Form ist oben und unten mit Glashähnen verschliessbar. Das obere Rohr ist sammt dem Kork beim Einfüllen des Bromsilber-Collodions zu entfernen. Befindet sich dasselbe im Trichter, so verschliesst man den oberen und öffnet den unteren Hahn, wonach nur einige Tropfen in das untergestellte Gefäss mit Wasser abfliessen. Hierauf wird der obere Hahn so weit geöffnet, dass das Bromsilber-Collodion in sehr dünnem Strahl ausläuft. Währenddem rührt man im Wasser heftig um.

d) Ammoniakalische Collodionemulsion wäscht man nach Hübl am besten, wenn man die Emulsion durch successiven Wasserzusatz ausfällt, indem man zum Bromsilber-Collodion ungefähr $^1/_4$ des Emulsionsvolumens Wasser unter Schütteln einsetzt. Es scheidet sich

---

1) Die Reclamation von Lea's Priorität s. Brit. Journ. Phot. 1877. S. 280.

2) Brit. Journ. Phot. 1876. S. 7.

bei hinlänglichem Wasserzusatze die Emulsion flockig aus und fliesst nicht mehr glatt an den Flaschenwänden herab. Hierauf giesst man dieselbe in die 5 bis 10fache Wassermenge, welche man lebhaft umrührt. Es fällt das Bromsilber dann als feine sandige Masse zu Boden, welche man 3 bis 4mal mit viel Wasser wäscht — Absetzenlassen und Decantiren, wonach man das pulverige Bromsilber-Collodion auf einem Leinenfilter sammelt und trocknet oder mit Alkohol mehrmals befeuchtet und abpresst und dann direct in Alkoholäther löst.

V. Trocknen und Wiederauflösen der gewaschenen Emulsion.

Man sammelt die in Wasser gefällte oder in anderer Weise gewaschene Emulsion meistens auf einem Leinentuch, welches man in einen Glastrichter legt.

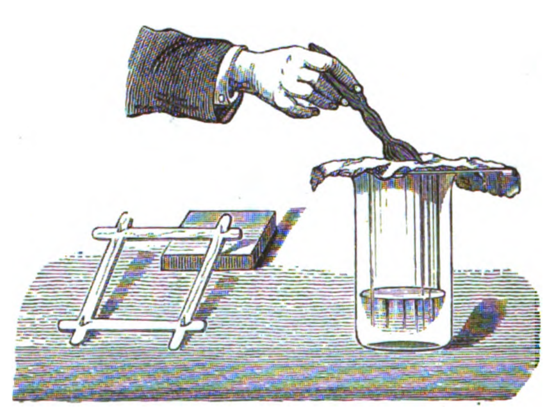


Fig. 171. Sammeln von Emulsion auf einem Tenakel.

Verfügt man über ein sogenanntes Tenakel, so kann dieses zum Sammeln der gefällten Emulsion dienen. Fig. 171 zeigt das aus vier Stäben zusammengesetzte Tenakel, welches in den Ecken vier Metallspitzen besitzt. Auf diese wird ein reines Leinentuch gelegt, die Metallspitzen durchgestochen und das Ganze über ein Glas- oder Porcellangefäss gelegt (Fig. 171). Man sammelt die Emulsion auf dem Tuche, lässt abtropfen, streicht mittels eines Hornlöffels die Emulsion zu einem Häufchen, fasst das Tuch zusammen (Fig. 172) und presst mit leichtem Druck das Wasser ab (Fig. 173).

Die gefällte Emulsion wird auf Fliesspapier im Finstern zum Trocknen ausgebreitet (mehrere Tage lang). Von dem trockenen Bromsilber-Collodion werden 3,5 bis 6 g in einer Mischung von 50 ccm Alkohol, 50 ccm Aether gelöst und eventuell mit einem Präservativ versetzt [1]).

Will man eine gewaschene Emulsion sofort auflösen, so übergiesst man das gefällte Bromsilber-Collodion mehrmals mit Alkohol, wodurch

1) Z. B. 0,2 g Chinin oder Gallussäure.

das Wasser verdrängt wird; dann kann man sofort mittels Alkoholäthers auflösen. Letzterer Weg wird meistens eingeschlagen, weil getrocknete

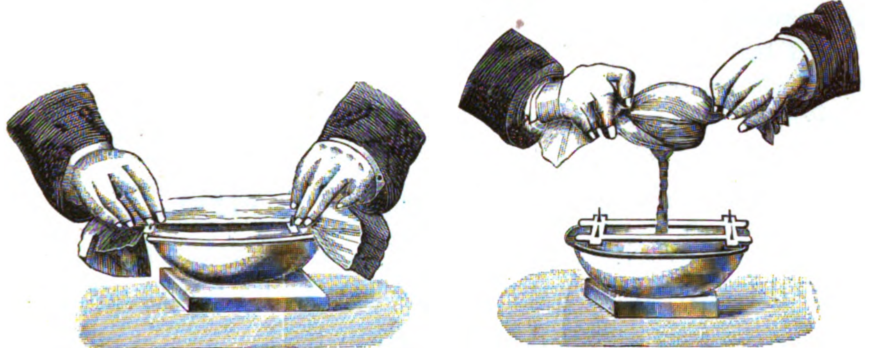


Fig. 172. Fig. 173.
Abpressen von gefällten Emulsionen.

Bromsilber-Collodien beim Aufbewahren eher schleierig werden, als die gelöste Emulsion.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

REINIGEN, ÜBERZIEHEN, TROCKNEN UND AUFBEWAHREN DER PLATTEN BEIM COLLODION-EMULSIONS-PROCESS.

I. Reinigung und Vorpräparation der Glasplatten.

Werden die Glasplatten ohne Unterguss verwendet, so müssen sie zuvor mit Salpetersäure oder Kaliumbichromat mit Schwefelsäure gereinigt und mit Tripel und Alkohol polirt werden, wie im Ergänzungsband dieses Werkes S. 125 und in Bd. II, S. 224 genau beschrieben wurde.

Es soll noch hervorgehoben werden, dass das Abreiben des Glases mit einem in alkoholische Jodtinctur getauchten Leinwandballen dazu beiträgt, Fleckenbildung auf mangelhaft geputzten Gläsern zu vermeiden.

Viele Photographen überziehen die Glasplatten mit einer dünnen Albuminmischung oder Gelatinelösung, um das Anhaften der Collodionschicht bei den späteren Waschungen zu vermitteln; andere ziehen vor, nur die Ränder der Glasplatten mit Eiweiss oder besser Benzin-Kautschuklösung zu bestreichen, weil die gleichmässige Bedeckung der ganzen Fläche oft eine unerwünschte Einwirkung auf das photographische Verhalten der Bildschicht äussert.

Zum Uebeziehen mit Eiweisslösung verfährt man am besten folgendermassen:

Die Gläser werden in starke Sodalösung über Nacht gelegt, um das Fett wegzunehmen. Sie werden dann mit Wasser gut abgespült und sofort — ohne sie zuvor trocknen zu lassen[1]) — mit der Eiweisslösung übergossen; den ersten Ueberguss lässt man abfliessen, um das Wasser zu verdrängen und giesst dann noch einmal eine frische Portion auf.

---

1) Einmal getrocknet nimmt das Glas die dünne Eiweisslösung nicht überall gleichmässig an (Eder).

Der Albuminunterguss wird am besten durch Schlagen von 10 bis 30 Tropfen Eiweiss, 300 ccm Wasser und 1 Tropfen Ammoniak bereitet.

In ähnlicher Weise trägt man Gelatinelösung als Unterguss auf. Dr. E. Albert löst 5 g Gelatine in 500 ccm destillirtem Wasser, fügt 15 ccm Eisessig und 10 ccm Alkohol zu, filtrirt die warme Lösung und übergiesst damit die Platten, welche in senkrechter Stellung getrocknet werden.

Cooper[1]) empfiehlt folgenden Gelatineunterguss: 4 g Gelatine in 300 ccm heissem Wasser gelöst und 8 ccm einer Chromalaunlösung (1:50).

Als Benzin-Kautschuklösung dient 1 Theil klein geschnittener nicht vulkanisirter Kautschuk, den man in 100 Theilen Benzin aufquellen lässt; schon nach einem Tage löst sich aus der aufquellenden Masse so viel, dass es für unseren Zweck genügt. Man bestreicht mittels eines Pinsels die Ränder des Glases mit dieser Lösung. Bedeckt die Emulsion die Platte nicht überall dort, wo der Kautschukrand sich befindet, so dringt dort der Entwickler durch und hebt die Schicht.

In der Regel übergiesst man aber die ganze Platte mit dünner Benzin-Kautschuklösung (1:200 bis 1:400), lässt abfliessen und trocknen.

II. Ueberziehen der Platten mit Bromsilber-Collodion.

Die geputzten und vorpräparirten Platten werden mit der Collodionemulsion in derselben Weise übergossen, wie wir es beim nassen Collodionverfahren mit jodirtem Negativcollodion beschrieben haben (s. Bd. II, S. 230 dieses Werkes).

Die Collodionemulsion muss vor dem Gebrauche tüchtig aufgeschüttelt werden, bis man den Bodensatz von Bromsilber wieder vertheilt hat. Hierauf wartet man einige Minuten, bis der Schaum und die Luftblasen verschwunden sind.

Eine Emulsion, welche schon einmal filtrirt war, braucht nicht jedesmal vor dem Gebrauche filtrirt zu werden, wenn nur kurze Zeit (wenige Tage) nach der letzten Filtration verstrichen war. Hat die Emulsion sehr lange ruhig gestanden, so ballt sich das Bromsilber mitunter so fest zusammen, dass es sich beim Schütteln nicht genügend vertheilt; es würde dann weisse Punkte in den Bildern geben und muss dann neuerdings filtrirt werden.

Das Filtriren geschieht über Baumwolle oder über Schafwolle, welche letztere rascheres Filtriren als erstere erlaubt.

Man drückt ein Wollbäuschchen lose in den Hals eines Glastrichters, hält es mittels eines Glasstabes fest, während man die erste Portion Emulsion aufgiesst; die Collodionemulsion fliesst ziemlich rasch und genügend filtrirt in die untergestellte Flasche.

1) Phot. Archiv. 1879. S. 25.

Am sichersten jedoch, namentlich beim Erzeugen von Emulsion in grossem Massstabe, ist das Filtriren durch einen festen Baumwollpfropfen mittels einer Wasserluftpumpe. Baron Hübl verwendet nachfolgende, sehr empfehlenswerthe Einrichtung (Hübl, „Die Collodion-Emulsion". 1894. S. 29).

Fig. 174 zeigt die für diesen Zweck nothwendige Einrichtung. In den Hals eines Glastrichters *A* wird ein Baumwollpfropf *a* mittels eines Glasstabes derart ein-

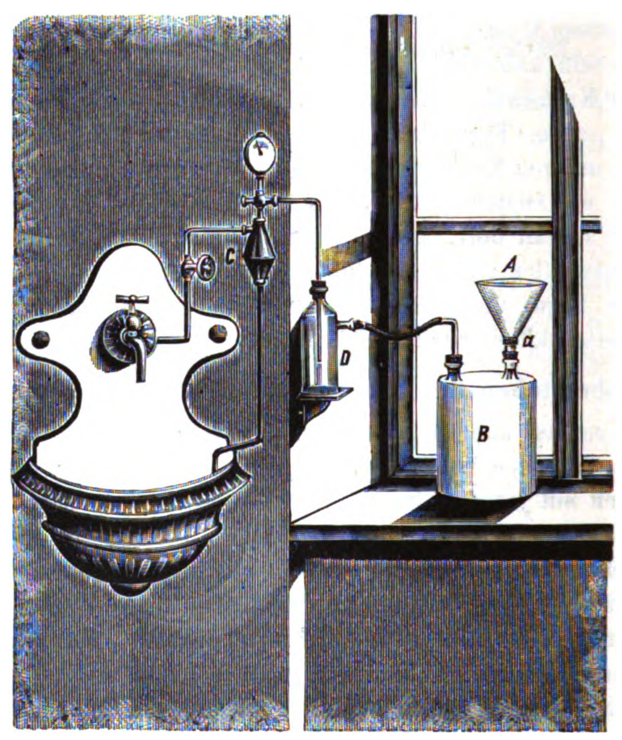


Fig. 174.

gepresst, dass aufgegossener Aetheralkohol nur langsam in Tropfen abfliesst. Mittels eines luftdicht schliessenden, durchbohrten Korkes wird der Trichter in der einen Oeffnung einer starkwandigen, zweihalsigen Flasche *B* befestigt und der zweite Hals derselben durch ein Kautschukrohr mit der Wasser-Luftpumpe *C* in Verbindung gesetzt. Da es bei dieser Art Pumpen zuweilen vorkommt, dass das Wasser in den ausgepumpten Raum zurücktritt, so schaltet man zwischen *B* und der Pumpe eine starkwandige Flasche *D* als Vorlage ein. Durch diese Einrichtung wird die filtrirte Emulsion gegen das etwa zurücksteigende Wasser gesichert, da sich dieses in der Vorlage ansammelt. Bei einem Vacuum von 700 mm erfordert das Filtriren von einem Liter Emulsion ca. fünf Minuten.

Man lässt die Emulsion nach dem Aufgiessen auf die Glasplatte einmal oder, um dickere Schichten zu erzielen, zweimal herumfliessen

und giesst sie dann am besten in eine zweite Flasche ab, damit nicht Staub etc. in die Giessflasche kommt. Das abgegossene Bromsilber-Collodion wird nach Filtration durch reine Baumwolle wieder verwendet.

Collodionemulsion, welche mehrmals von Glasplatten abgegossen wurde, verliert Alkohol und namentlich Aether. Wird es dann zu dickflüssig, so verdünnt man es vorsichtig mit einem Gemisch von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol.

III. Verbrauch an Bromsilber-Collodion.

Der Verbrauch von Bromsilber-Collodion schwankt, je nach der Concentration der Emulsion oder richtiger deren Gehalt an Bromsilber. Man kann annehmen, dass je 100 qcm Plattenfläche 2 ccm Emulsion brauchen, d. i. eine Cabinetplatte ungefähr 5 ccm.

IV. Verwendung getrockneter und feuchter Emulsionsplatten.

1. Getrocknete Bromsilber-Collodionschichten werden verwendet, wenn gewöhnliche Emulsionen (keine orthochromatischen) verwendet werden, denn derartige Schichten vertragen unbeschadet das Trocknen.

a) Emulsionen, welche gewaschen sind und nachher keines weiteren Zusatzes eines Präservatives benöthigen, trägt man auf die Platten auf und trocknet sie ohne weiteres.

b) Gewaschene Emulsionen, welche nach dem Ueberziehen von Glasplatten noch in einer Präservativ-Lösung gebadet werden sollen, lässt man auf den Platten nur erstarren, aber nicht völlig eintrocknen und überzieht sie dann in der oben erwähnten Weise mit dem Präservativ (s. S. 398).

Gewöhnlich lässt man die Collodion-Emulsionsplatten in aufrechter Stellung trocknen, es sammelt sich dann das eventuell angewendete Präservativ an dem unteren Rande und die Schicht ist gleichmässig damit bedeckt. Bei horizontaler Lage der Platten während des Trocknens trocknen wässerige Lösungen leicht in Form von Adern ein oder sie ziehen sich hier und da in Tropfen zusammen und bilden nach dem Trocknen Flecken.

Das Trocknen erfolgt am besten freiwillig, durch Stehen der Platten in einer verlässlichen finsteren Dunkelkammer.

Man hat auch empfohlen, die mit der Emulsion und durch Baden in einer wässerigen Präservativ-Lösung präparirten Platten in der Wärme (bei ungefähr 28 bis 35 Grad C.) zu trocknen; namentlich nach der Benutzung von zucker- und gummihaltigen Präservativen, jedoch ist dies wenig gebräuchlich.

c) Ungewaschene Emulsionen werden nach dem Aufgiessen auf die Platten und dem Erstarren (nicht nach völligem Trocknen!) mit Wasser gewaschen. Man wäscht so lange (entweder in Tassen oder unter dem Wasserhahn) bis das Wasser nicht mehr in ölartigen Streifen, sondern gleichmässig fliesst und dann wird mit dem Präservativ überzogen; entweder durch zweimaliges Aufgiessen oder Baden in Cuvetten oder Tassen. Schliesslich trocknet man sie.

2. Feuchte Emulsionsschichten verwendet man fast ausschliesslich für Aufnahmen mit orthochromatischen Emulsionen, welche mit Eosin, resp. Eosinsilber, sensibilisirt sind. Derartige Schichten geben die weitaus besten Resultate, wenn man sie noch feucht in die Camera zur Belichtung bringt und dann sofort (nach vorausgegangenem Abspülen mit Wasser) hervorruft. Zu diesem Zwecke vermischt man die gewaschene, mit Eosinsilber versetzte Emulsion mit Glycerin, damit sie lange genug feucht bleibt (1/2 Stunde lang). Oder man sensibilisirt die eosinhaltige Bromsilber-Collodionemulsion mittels eines sehr schwachen (1/2 procentigen) Silberbades und exponirt die noch nasse Platte, wie weiter unter ausführlich beschrieben werden wird.

Man kann wohl eosinsilberhaltige Bromsilber-Collodionschichten trocknen und dann erst verarbeiten, aber meistens tritt dann beim Entwickeln Schleier ein und den Platten mangelt die Brillanz.

V. Ueber das Aufbewahren von Collodionemulsions-Platten.

Die Collodionemulsion hält sich in flüssigem Zustande als auch in fester Form durch mehrere Monate, ja sogar durch mehrere Jahre, sobald nicht überschüssiges Silbernitrat zugegen war. Jedoch sind nicht alle Emulsionen in gleichem Grade haltbar (vergl. S. 393).

Mit Collodionemulsion überzogene Platten sind im Allgemeinen der schädlichen Wirkung von Dämpfen mehr ausgesetzt als die in Flaschen aufbewahrte trockene Emulsion. Die Platten halten sich auch nach dem von Davanne erstatteten Berichte nicht gleichmässig, sondern ein Theil war bei einer Reise nach China und zurück unversehrt, ein Theil aber schlecht (je nach der Verpackung). Es ist bemerkenswerth, dass bei dieser Reise die in hermetisch verschlossenen Flaschen aufbewahrte trockene Collodionemulsion nach der Seereise und bei tropischer Temperatur unverändert war, nicht aber die in Cartonschachteln verpackte[1]).

---

1) Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 25. — Ich fand die in einem kühlen Schranke aufbewahrte Emulsion in beiden Fällen nach zwei Jahren unverändert; ob sie nun in Papier eingewickelt oder in völlig verschlossenen Glasfläschen aufbewahrt war. Bei



Besonders rasch gehen Platten zu Grunde, welche mit silbernitrathaltiger Emulsion überzogen sind. Staub und Dämpfe finden eine grosse Oberfläche zur Wirkung vor und rauben der Oberfläche am meisten die photographischen Eigenschaften, was um so schädlicher ist, als gerade dort das Bild zu entstehen beginnt.

Jedenfalls ist es am besten, die Collodionemulsion in gelöstem Zustande an einem kühlen Orte aufzuheben und erst vor dem Gebrauche die Platten damit zu überziehen.

Mit Collodionemulsion überzogene Platten müssen mit grösster Vorsicht behandelt werden, dass sie nicht zerkratzt werden; die Schicht ist sehr leicht verletzbar, viel mehr als bei Gelatineemulsion. Dies gilt namentlich, wenn die Glasplatten bloss am Rande mit Kautschuk oder Eiweiss vorpräparirt sind; etwas fester liegt die Schicht auf einem Eiweiss-Unterguss.

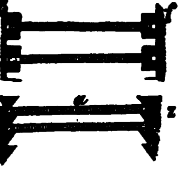


Fig. 175. Plattenkästen

Zur Aufbewahrung der Collodionemulsions-Platten bedient man sich der Plattenkästen. Diese haben Seitenwände mit Rillen oder Nuthen *ff* (Fig. 175), in welche die Platten gestellt werden[1]). Man sorge, dass die Rillen möglichst rein bleiben und dass sie hinreichend Spielraum gewähren. Oft genug findet man Plattenkästen im Handel, die zwar breit und hoch genug sind, aber so enge Rillen haben, dass dicke Platten nur mit Mühe einzuschieben sind und dabei zerbrechen. Ein Uebelstand ist, dass fertige unlackirte Collodionplatten und Trockenplatten beim Einsetzen der Platten in die Rillen sich leicht abscheuern. Besser sind metallene Plattenkästen mit spitzwinkligen Rillen; diese haben den Uebelstand nicht (siehe *Z* Fig. 175). Selbstverständlich müssen die präparirten Seiten nach der Richtung *a* zu liegen kommen.

Es ist bemerkenswerth, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, orthochromatische (eosinsilberhaltige) Collodionemulsionsplatten mit Sicherheit aufzubewahren; deshalb giessen die Reproductionsanstalten stets unmittelbar vor der Verwendung die Platten und verwenden sie in feuchtem Zustande.

Reisen aber scheint dieser Umstand in Anbetracht der stark wechselnden atmosphärischen Einflüsse in Betracht zu kommen (Eder).

1) Nach Vogel's Lehrbuch der Phot. 3. Aufl. 1878. S. 313.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.
PRAKTISCHE VORSCHRIFTEN ZUR HERSTELLUNG VON GEWÖHNLICHEM BROMSILBER-COLLODION.

Es wurden unzählige Vorschriften zur Darstellung von Collodionemulsionen gegeben, deren Principien schon oben angegeben wurden. Man gibt gegenwärtig bei Collodionemulsion weniger auf Erreichung einer grossen Empfindlichkeit, weil durch die bis jetzt bekannten Mittel dies nur auf Kosten der Sicherheit und Reinheit zu erreichen ist. Keine einzige der bekannten Methoden vermag an Empfindlichkeit neben dem Gelatineprocess Stich zu halten.

Als bewährte Processe zur Darstellung von Collodionemulsion, welche bei einiger Uebung leicht gelingen, sollen hier die nachfolgenden beschrieben werden.

I. Jonas' Collodionemulsion mittels Silberoxydammoniak.

Dr. A. Jonas arbeitete an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien folgende Methode der Emulsionsbereitung aus, welche in erster Linie zur Herstellung orthochromatischer Collodionemulsionen bestimmt ist, jedoch auch als gewöhnliche Emulsion brauchbare Resultate gibt, weil sie sehr feinkörnige und sahnige Schichten gibt. Das Princip bei der Herstellung beruht darauf, dass das Silbersalz in Form von Silberoxydammoniak zu einem mit Essigsäure angesäuerten Bromsalzcollodion zugesetzt wird, so dass Ammoniak beim Mischen neutralisirt wird und nicht mehr schädlich auf das Collodion wirken kann. Die Emulsion enthält überschüssiges lösliches Bromid und ist sehr haltbar.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermassen:

Lösung I.

Bromammonium[1]	64 g,
Destillirtes Wasser	80 ccm,
Alkohol, absolut.	800 „
Dickes Collodion (4 proc.)	1500 „
Eisessig	64 g.

1) Eine äquivalente Menge von Bromzink gibt eine sehr schöne und etwas dichtere Emulsion (vergl. S. 376). In obiger Vorschrift wären statt 64 g Bromammonium die äquivalente Menge von 73,5 g reinem, trockenem Bromzink zu nehmen; da aber das

Man löst zuerst unter Erwärmen das Bromammonium in der angegebenen Menge Wasser auf und fügt dann erst Alkohol, Collodion und Eisessig hinzu.

Lösung II.

Silbernitrat, krystallisirt	80 g,
Destillirtes Wasser	50 ccm.

Unter Erwärmen lösen und dann vorsichtig in kleinen Portionen mit wässerigem concentrirten Ammoniak (spec. Gewicht = 0,91) versetzen, bis der zuerst entstandene braune Niederschlag eben wieder gelöst ist, wozu man ca. 72 bis 75 ccm verbraucht; darauf gibt man 800 ccm Alkohol, welcher auf 45 Grad C. erwärmt wurde, hinzu.

Lösung II muss klar und farblos sein; tritt Bräunung ein, so ist der Alkohol nicht rein. Beide Lösungen können bei Tageslicht hergestellt werden.

Sobald man Lösung II hergestellt hat, begibt man sich in das Dunkelzimmer, welches mit orangefarbigem Lichte beleuchtet ist und giesst Lösung II in dünnem Strahle in Lösung I ein, indem man Lösung I heftig und fortwährend schüttelt. Die Temperatur der Lösung II muss während des Mischens auf 40 bis 50 Grad erhalten werden, weil sonst Silberoxydammoniak auskrystallisirt; es ist deshalb gut, sie zeitweise in ein auf diese Temperatur erhitztes Wasserbad zu stellen. Bei den oben angegebenen Mengen soll das Mischen ungefähr 10 bis 15 Minuten dauern. Ist das Mischen vollendet, bringe man einen Tropfen der Emulsion auf eine Glasplatte, spritze einen Tropfen destillirtes Wasser darauf und prüfe mit Lackmuspapier die Reaction; dieselbe soll schwach sauer sein. Ist sie alkalisch, so war der Eisessig zu verdünnt; man versetze dann die Emulsion so lange tropfenweise mit Eisessig, bis sie eben sauer reagirt. Darauf schüttelt man noch $^1/_4$ Stunde heftig durch, lässt dann noch 1 Stunde stehen[1]) und giesst dann die Emulsion in 5 bis

---

Bromzink in der Regel etwas Feuchtigkeit und basisches Zinksalz enthält, so verwenden wir eine etwas grössere, als die berechnete Menge von „trockenem" Bromzink, nämlich 80 g, welche (unter Weglassung irgendwelchen Zusatzes von Wasser) in 800 ccm Alhohol gelöst, filtrirt und dann mit dem Collodion und Eisessig der Lösung I vermischt werden. Beim Auflösen von Bromzink in Alkohol bleibt häufig ein flockiger Niederschlag von basischen Zinksalzen ungelöst. Verwendet man Mischungen von Bromzink und Bromammonium, so bilden sich leicht lösliche Doppelsalze, welche eine klare Lösung geben, vorausgesetzt, dass das Bromzink nicht allzu unrein war. Z. B. wirkt eine Mischung von 60 g Bromzink und 16 g Bromammonium (anstatt der Menge von 80 g Bromzink) sehr günstig bei der Emulsionsbereitung.

1) Hierdurch wird die Emulsion homogener und gewinnt etwas an Empfindlichkeit (Reifen der Emulsion). Durch 24stündiges Reifen gewinnt die Emulsion noch ein wenig an Empfindlichkeit.

6 Theile Wasser. Das ausgeschiedene Bromsilber-Collodion sammelt man auf einem vollständig reinen, eng gewebten Leinentuch, bindet die Enden desselben zusammen und hängt den so erhaltenen Beutel (ohne ihn zu pressen) 1 bis 2 Stunden in ein Gefäss mit fliessendem Wasser. Darauf presst man das überschüssige Wasser mit schwachem Drucke ab, wäscht noch einige Male mit destillirtem Wasser, presst wieder ab und breitet das Bromsilber-Collodion auf einer dicken Lage von reinem Filtrirpapier zum Trocknen aus. Das Trocknen dauert 1 bis 2 Tage und ist vollendet, sobald die grösseren Stücke auch im Inneren vollständig trocken geworden sind, was man nach dem Durchbrechen derselben leicht erkennen kann. Das trockene Bromsilber-Collodion hebt man am besten in schwarzen Pulvergläsern an einem völlig dunklen Orte auf. Zum Gebrauche löst man:

Bromsilber-Collodion	6 g,
Alkohol	40 ccm,
Aether	60 ccm.

Die getrocknete Bromsilberemulsion hält sich aber weniger gut als gelöste Emulsion; mitunter verursacht das Trocknen des Bromsilber-Collodions Schleier.

Es ist deshalb empfehlenswerther und überdies schneller ausführbar, wenn man das gefällte und gewaschene Bromsilber-Collodion gar nicht trocknet, sondern das anhängende Wasser durch mehrmaliges Uebergiessen mit starkem Alkohol verdrängt und das alkoholfeuchte Product ganz schwach zwischen Leinwand drückt und dann sofort in 2 Liter Aetheralkohol (d. i. ein Gemisch von 1200 ccm Aether und 800 ccm Alkohol) unter tüchtigem Schütteln auflöst. Man erhält eine sehr dichte, sahnige Emulsion, welche meistens zu concentrirt sein wird und in diesem Falle noch mit $^1/_4$ Liter Aetheralkohol verdünnt werden kann. — Ergibt sich bei einer Vorprobe, dass die Emulsion etwas schleierig arbeitet, so fügt man pro 1 Liter Emulsion 5 ccm Aethylschwefelsäure (s. S. 422) zu; bei Emulsionen, welche mittels Bromammonium hergestellt wurden und zum orthochromatischen Badeverfahren dienen sollen, ist dieser Zusatz sehr empfehlenswerth. Emulsionen aus Bromzink arbeiten meistens schleierlos auch ohne diesen Zusatz.

Die damit überzogenen Glasplatten sollen opak und wenig transparent sein.

Derartige Collodionemulsion besitzt, da sie keinen Sensibilisator enthält, eine geringe Empfindlichkeit. Durch Zusatz von 0,5 g Narcotin pro 1 Liter Emulsion (vergl. S. 398), welches man zuvor in dem Alkohol auflöst, der zum Mischen des Aetheralkohols dient, und mehrtägiges Reifen (nach Hübl) gewinnt die Emulsion an Kraft und Klarheit. Jedoch ist dieser Zusatz nicht unumgänglich nothwendig, namentlich dann nicht,

wenn man Eosinsilber-Badeplatten damit erzeugen will. Mit dieser Emulsion können gewöhnliche oder orthochromatische Platten erzeugt werden.

1. Gewöhnliche Platten ($^1/_3$ der Empfindlichkeit nasser Collodionplatten) können mit dieser Emulsion hergestellt werden, finden jedoch keine praktische Verwendung, weil sie minderwerthig im Vergleiche zu Bromsilber-Gelatineplatten sind.

Die über Wolle filtrirte Emulsion wird auf die Glasplatten aufgetragen (s. S. 413). Sobald die Schicht erstarrt ist, taucht man in eine filtrirte Tanninlösung (1:30) oder wendet einen anderen der auf Seite 398 angegebenen Sensibilisatoren an.

Tannin-Badeplatten können in nassem Zustande verwendet werden. Sie geben mit dem Glycin-Entwickler (wie man ihn für orthochromatische Emulsionen benutzt, s. u.) klare und gute Negative. Auch nach dem Trocknen sind solche Platten verwendbar, sei es mit Tannin, sei es mit Pyrogallol-, Gummi-Gallus-Präservativ etc. — Trockene Bromsilber-Collodionplatten können mit sehr reichlicher Expositionszeit und sehr schwachen Entwicklern befriedigend verarbeitet werden. Z. B. kann als solcher Entwickler dienen:

Kohlensaure Ammoniaklösung (gesätt. od. 1:6) 20 ccm,
Alkoholische Pyrogallol-Lösung (1:10) . . 2—3 „
Bromkaliumlösung (1:10) . . . . 1—12 Tropfen od. $^1/_2$ ccm.

Eder und Tóth arbeiteten mit gutem Erfolg mit diesem Entwickler (Phot. Corresp. 1879. S. 225), vergl. auch S. 428.

Fixirt wird mit Fixirnatron, verstärkt mit Pyro und Silbernitrat oder Metol und Silbernitrat.

2. Orthochromatische Collodionplatten, für welche sich diese Emulsion vortrefflich eignet, erhält man durch Zusatz von Eosinsilber und anderen Farbensensibilisatoren, wie weiter unten (Capitel 28) beschrieben werden wird.

II. Hübl's Bromsilber-Collodion mittels Silberoxydammoniak.

Baron Hübl emulsionirt unter Anwendung von Silberoxydammoniak mit einem Ueberschuss von Bromammonium und fällt die Emulsion unmittelbar nach dem Mischen mit Wasser, um die weitere (zersetzende) Einwirkung des Ammoniaks auf die Collodionwolle thunlichst rasch zu unterbrechen (Hübl, „Collodion-Emulsion". 1894). Diese Emulsion ist für das orthochromatische Verfahren bestimmt:

A. Silbernitrat . . . . 50 g
werden in Wasser . . . . 50 ccm gelöst und so viel Ammoniak zugesetzt, dass eine klare Lösung resultirt und dann
absoluter Alkohol . . . . . 25 ccm zugefügt.

Es werden andererseits gelöst:

B. Bromammonium	32 g
in Wasser	35 ccm
und Alkohol	50 „

und erwärmt, bis Lösung eintritt.

Zur Bereitung der Emulsion wählt man eine starke Glasflasche von $1^1/_2$ Liter Inhalt, füllt in diese

vierprocentiges Rohcollodion . 600 ccm

und setzt dann in der Dunkelkammer die angegebene, aber vollkommen erkaltete ammoniakalische Silberlösung zu. Dabei ist keinerlei Vorsicht nothwendig; ein Theil der Wolle scheidet sich zwar aus, aber durch kräftiges Schütteln gelingt es leicht, diesen wieder zur Lösung zu bringen. Ein Theil Silbernitrat bleibt jedoch in Form feiner Krystalle in der Flüssigkeit suspendirt.

Ohne Rücksicht auf diese Abscheidung setzt man die noch warme Bromammonium-Lösung in kleinen Partien zu und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz kräftig durch. Nachdem die gesammte Flüssigkeit eingetragen ist, wird 2 bis 3 Minuten geschüttelt und dann die Emulsion mit Wasser ausgefällt, indem man beiläufig $^1/_4$ des Emulsionsvolumens Wasser in die Emulsion in kleinen Portionen (unter Schütteln) giesst, bis die Emulsion sich in Flockenform abgeschieden hat. Dann giesst man in ungefähr 5 bis 10 Liter destillirtes Wasser, während man dasselbe mittels eines Stabes in lebhafte Bewegung versetzt. Man lässt absetzen, giesst das Wasser ab und erneuert es; nach 3 bis 4maligem Waschen sammelt man die Emulsion auf einem Leinenfilter, spült mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol ab und presst ab (vergl. S. 410). Die noch alkoholfeuchte Emulsion übergiesst man mit 250 ccm absolutem Alkohol und lässt 24 Stunden stehen.

Nach dieser Zeit giesst man 150 ccm der Flüssigkeit ab[1]) und ersetzt diese durch 150 ccm absoluten Alkohol, in welchem 0,5 g Narcotin gelöst wurden und 250 ccm Aether. Nach drei Tagen wird die concentrirte Emulsion filtrirt und mit 500 ccm Aetheralkohol verdünnt und filtrirt.

1) Das Behandeln der gewaschenen Emulsion mit Alkohol hat den Zweck, kleine Reste von Bromammonium, welche in Form von Pünktchen innerhalb des gefällten Collodions eingeschlossen sind, zu entfernen. Diese Reste würden, falls sie in der Emulsion blieben, beim Ueberziehen von Platten die Schicht durchsetzen und weisse Punkte im Negative verursachen. Verwendet man ein in Alkoholäther leicht lösliches Bromsalz (z. B. Bromzink), so bleiben keinerlei Punkte eines Bromides ungelöst vorhanden, sondern das letztere löst sich völlig auf und vertheilt sich in den Schichten, ohne Veranlassung zur Fleckenbildung zu geben. Deshalb kann bei Bromzink etc. dieser Reinigungsprocess der Emulsion unterbleiben (Hübl).

Ist die Emulsion für den weiter unten beschriebenen Eosin-Badeprocess bestimmt, so wird sie nach dem Filtriren überdies mit 5 ccm Aethylschwefelsäure [1]) versetzt, um ihre Haltbarkeit vollständig zu sichern. Soll sie aber mit ammoniakalischem Eosinsilber sensibilisirt werden, so entfällt dieser Zusatz (s. Capitel „Orthochromatische Collodion-Emulsion").

III. Chardon's Collodionemulsion.

Mit dem nachstehenden Processe hat A. Chardon den von der Pariser photographischen Gesellschaft 1876 ausgeschriebenen Preis [2]) gewonnen; er ist in Chardon's Broschüre: „Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent pur. 1877" beschrieben.

Chardon lässt Bromsilber bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat reifen, setzt dann Chlorcobalt zu, um den Silbernitrat-Ueberschuss zu entfernen und fällt dann mit Wasser.

Man löst 200 ccm Alkohol von 40 Grad, 6 g Bromzink [3]), 6 g Collodionwolle [4]) und 400 ccm Aether von 62 Grad. Von diesem geklärten Collodion misst man 100 ccm ab und trägt unter heftigem Schütteln in kleinen Portionen folgende Silberlösung ein: 3,15 g gepulvertes Silbernitrat werden in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in der Wärme gelöst und 25 ccm Alkohol zugesetzt [5]). Das Kölbchen wird mit 10 ccm warmem Alkohol ausgespült und dies ebenfalls in das bromirte Collodion gegossen. Es bildet sich eine feine, sahnige, in der Durchsicht orangerothe Emulsion.

In der Emulsion bleibt nach dem völligen Mischen ein kleiner Ueberschuss von Silbernitrat, welcher nach Chardon für den Reifungsprocess nothwendig ist [6]).

Die gemischte Emulsion lässt man 36 Stunden lang unter öfterem Schütteln stehen („reifen").

---

1) Behufs Darstellung dieser Säure werden 30 g gepulvertes äthylschwefelsaures Natrium (ein käufliches Präparat) mit 1000 ccm absolutem Alkohol übergossen und 8 g chemisch reine Schwefelsäure zugefügt. Man lässt unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, wobei sich in Alkohol unlösliches schwefelsaures Natrium bildet, während Aethylschwefelsäure in Lösung bleibt. Für das Ansäuern von 1 Liter Emulsion benöthigt man 5 ccm dieser Flüssigkeit, die man von der Vorrathslösung abgiesst und durch Filtriren von dem schwefelsauren Natrium befreit (Hübl).

2) Phot. Corresp. 1876. S. 36; 1877. S. 212.

3) Statt 6 g Bromzink kann auch 2,5 g Bromammonium und 3,5 g Bromcadmium genommen werden (Chardon).

4) Chardon mischt kurzfaserige, mürbe und langfaserige, zähe Collodionwolle.

5) Sollte der Alkohol Silbernitrat pulverig ausscheiden, so erwärmt man mehr oder setzt einige Tropfen Wasser zu.

6) Um sich zu überzeugen, ob Silbernitrat vorhanden ist, wendet man die auf S. 375 beschriebenen Methoden an.

Hierauf wird der Ueberschuss von Silbernitrat weggenommen durch das chlorirte Collodion, d. i. 80 ccm Alkohol, worin 10 g krystallisirtes Chlorcobalt aufgelöst und 2 g Collodionwolle und 120 ccm Aether zugesetzt wurden. Hat man den schwachen Silberüberschuss nachgewiesen, so werden 3 ccm des chlorirten Collodions zugesetzt, geschüttelt und 10 Stunden stehen gelassen, worauf man sich in derselben Weise, wie oben angegeben wurde, überzeugt, ob der Silberüberschuss entfernt und ein leichter Chloridüberschuss vorhanden ist [1]).

Die Emulsion wird dann mit Wasser gefällt, um alle löslichen Salze zu entfernen (s. S. 408).

Die gefällte Collodionemulsion wird auf Fliesspapier ausgebreitet und getrocknet (s. S. 410).

Wenn man Platten präpariren will, löst man 0,2 g Chinin [2]) in 50 ccm Alkohol, setzt 50 ccm Aether und $3^1/_2$ bis 4 g trockene Emulsion zu. Nach einigen Stunden (wenn die Emulsion aufgelöst ist) filtrirt man durch Baumwolle.

Die Platten werden mit Kautschuklösung (5 Kautschuk auf 100 Benzin) umrandet. Nach dem Trocknen giesst man die Emulsion auf und lässt trocknen.

Die Expositionszeit ist die Hälfte von Taupenot-Platten, also noch immer wesentlich länger (ungefähr doppelt so lang) als bei „nassen Collodionplatten“. Bei Landschaften beträgt dies 2 bis 6 Minuten.

Die Entwickelung geschieht in folgender Weise:

Lösung Nr. I. 20 g festes, glasiges kohlensaures Ammoniak,
0,4 g Bromkalium,
1 Liter Wasser.

„ „ II. 10 g Pyrogallol,
100 ccm Alkohol.

„ „ III. 10 g Bromkalium.
100 ccm Wasser.

„ „ IV. Gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat.

„ „ V. 100 g Stärkezucker.
450 ccm Wasser,
50 „ Alkohol.

---

1) Das Chlorcobalt soll bloss den Silberüberschuss entfernen; das entstehende Chlorsilber ist an Quantität so gering, dass es keinen Einfluss auf die Entstehung des photographischen Bildes übt. Das Chlorcobalt selbst übt keinerlei nachtheilige Wirkung. [Nach Baron Hübl wirkt Chlorzink ganz ebenso wie Chlorcobalt. Hübl: „Die Collodion-Emulsion." 1894. S. 17.]

2) Ursprünglich nahm Chardon ebensoviel Cinchonin, zog aber später Chinin vor.

Man spült die Platte mit Alkohol ab, wäscht mit Wasser bis die Schicht nicht mehr fettig erscheint. Dann legt man die Platte in eine Schale und übergiesst sie mit einer Mischung von 100 ccm Nr. I und bis 3 ccm Nr. II. Das Bild kommt rasch und klar heraus. Man setzt dann zur Verstärkung 10 bis 20 ccm Nr. IV, 5 bis 10 ccm Nr. II und etwas Nr. III zu. Nr. III ist bei geringer Exposition ganz wegzulassen, bei zu langer bis auf 5 ccm zu vermehren.

Fixirt wird mit Fixirnatron, verstärkt wie bei anderen Emulsionen.

IV. Warnerke's Collodionemulsion.

Warnerke's Process wurde im Jahre 1878 von Association Belge de Photographie mit dem Preise gekrönt. Hierbei wird Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, dann Königswasser zugesetzt und gefällt. Die Emulsion wird ohne Präservativ verwendet.

Da es bei dem Emulsionsverfahren sehr wichtig ist, dass das Pyroxylin sich vollständig in dem Alkohol und Aether löst, so mache man zuvor einen Versuch, indem man in einem Reagensglase eine kleine Portion Collodionwolle in Alkohol und Aether auflöst; löst sie sich vollständig, ohne einen Rückstand zu lassen, so ist sie zur Emulsion brauchbar.

Bereitung der Emulsion:

Alkohol 125 ccm, Aether 125 „	250 ccm[1]),
Pyroxylin	11 g,
Krystallisirtes salpetersaures Silber	21 „
Bromzink	11—12 „
Königswasser	5 ccm.

Man thut das Pyroxylin in ein Gefäss von geeigneter Grösse und giesst nach und nach den Alkohol und Aether hinein. In der Regel, wenn die Baumwolle langfaserig ist, thut man besser, den Alkohol zuerst zu nehmen; ist sie kurzfaserig, nimmt man den Aether zuerst. Hat man nun durch Schütteln die Collodionwolle vollständig gelöst, ohne dass ein Rückstand bleibt, löst man die 21 g Höllenstein in einer so möglichst geringen Menge destillirten Wassers, wobei man die Auflösung durch Anwendung von Wärme erleichtert; dann setzt man fünf bis sechs Tropfen reiner Salpetersäure zu und giesst nun diese Silberlösung in ganz kleinen Portionen in das Collodium, indem man nach jedem Zusatz die Flasche stark umschüttelt. Dieses, sowie die folgenden

1) Die Commission der belgischen photographischen Gesellschaft hält ein flüssigeres Collodion für besser und schlägt vor, 240 ccm Alkohol und eben so viel Aether zu nehmen.

Operationen müssen im Dunkeln ausgeführt werden. Es kommt zuweilen vor, dass der Höllenstein, wenn er ins Collodion kommt, sich in Krystallen niederschlägt, aber das schadet nichts.

Das Bromzink, welches vorher in einer kleinen Quantität Alkohol aufgelöst ist, wird nun auf dieselbe Weise dem Collodion zugesetzt, wie das Silber, das heisst, in sehr kleinen Portionen, was hierbei sehr wichtig ist, und indem man nach jedem Zusatze die Flasche kräftig umschüttelt. Nach und nach entfärbt sich das Collodion durch Bildung von Bromsilber, und wenn das ganze Bromzink zugesetzt ist, so erhält man eine Emulsion, welche im Aussehen und in der Consistenz an Sahne erinnert, weisslich im auffallenden Lichte und orange im durchscheinenden Lichte. Nach Ansicht Warnerke's kann das Bromzink lieber sauer als neutral sein, und soll einen Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure enthalten. Zu diesem Zwecke bereitet er sich dasselbe in folgender Weise zu: Er löst Zinkoxyd in Bromwasserstoffsäure; das Bromzink krystallisirt. Man löst es in seinem eigenen Gewichte Alkohol auf.

Dieses Haloïdsalz zerfliesst sehr leicht an der Luft und dann ist es auch oft unrein, indem es Zinkoxyd enthält, man bewahrt es am besten in einer alkoholischen Lösung auf; da das Zinkoxyd in Alkohol nicht löslich ist, so kann man es durch Filtration entfernen. Um das richtige Verhältniss zwischen Bromzink und Höllenstein zu finden, macht man einen Versuch, der dann für alle späteren Fälle massgebend ist. Man muss jedoch darauf achten, dass ein kleiner Theil des Höllensteins unzersetzt bleibt und sich nicht in Bromsilber verwandelt. Das beste Verhältniss ist nach Warnerke das, dass von 17 Theilen Höllenstein 14 in Bromsilber übergehen und 3 Theile unzersetzt bleiben.

Dieser Versuch wäre vielleicht in folgender Weise zu machen: Man bringt eine alkoholische Lösung von Bromzink von genau bestimmter Stärke in eine Bürette und lässt sie dann tropfenweise in eine Lösung von beispielsweise 1 g Höllenstein fallen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nehmen wir nun an, dass, um 1 g Höllenstein zu zersetzen, 12 ccm alkoholischer Bromzinklösung erforderlich wären, so würde, da nur $^{14}/_{17}$ des Höllensteins zersetzt werden sollen, die Rechnung lauten $17:14 = 1:x$; dann würde $x = 0{,}8235$ sein, und dies wäre die Menge des zu zersetzenden Höllensteins. Dies würde sich zu der Quantität der erforderlichen Bromzinklösung verhalten wie $1:1{,}2 = 0{,}08235$ g Silber zu 0,988 ccm Bromzinklösung. Das wäre also für jedes Gramm Höllenstein 0,988 ccm Bromzinklösung. (Die hier herausgerechneten Zahlen können natürlich nicht ohne Weiteres praktisch verwendet werden, da es auf die Stärke der Bromzinklösung ankommt, welche hier gar nicht angegeben ist.)

Untersuchung der Emulsion mit Reagentien. Wenn das ganze Quantum Bromzink zugesetzt ist, so thut man gut, sich zu versichern, ob auch wirklich in der Emulsion ein Ueberschuss von nicht zersetztem salpetersauren Silber geblieben ist (vergl. S. 375).

Zusatz des Königswassers. Alle Bromsalze, ausser Bromlithium und Bromstrontium geben Schleier. Dieses soll durch Zusatz von Königswasser verhindert werden. Dies könnte nun zwar durch jede andere Säure auch geschehen, doch haben die anderen Säuren eine schädlichere Wirkung auf das Collodion als das Königswasser (vergl. S. 385). Soll das Königswasser brauchbar sein, so muss es orangeroth aussehen. Man mische zur Herstellung desselben 1 Th. Salpetersäure (chem. rein) mit 2 Th. Salzsäure. Man setzt die oben angegebenen 5 ccm tropfenweise zu und schüttelt nach jedem Zusatze kräftig die Flasche.

Untersuchung der Emulsion. Nach dem Zusatze des Königswassers stellt man dieselbe Untersuchung wie die oben angegebene an. Man giesst etwas von der Emulsion in Wasser, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, theilt sie in zwei Theile und untersucht wiederum einerseits mit Bromkalium, ob noch freies Silber vorhanden ist, und andererseits sieht man zu, ob einige Tropfen Höllensteinlösung einen Niederschlag geben oder nicht. Im ersten Falle wäre das ein Zeichen, dass ein kleiner Ueberschuss von Königswasser vorhanden wäre und im zweiten dagegen, dass das ganze Königswasser zur Bildung von Chlorsilber verwendet ist.

Das Waschen der Emulsion. Die Emulsion enthält häufig einen kleinen Ueberschuss von Silbernitrat, oder von Königswasser, ferner von salpetersaurem Zink, welches sich durch doppelte Zersetzung bildet. Dies bringt nach einiger Zeit Veränderungen in der Emulsion hervor, und deshalb müssen die Körper entfernt werden, was durch das Waschen geschieht. Dies verrichtet man am einfachsten in der Weise, dass man die Emulsion in einem dünnen Strahle in ein Gefäss giesst, in welches man zugleich aus einem Hahne einen Wasserstrahl hineinschiessen lässt, während man die Flüssigkeit zugleich mittels eines Glasstabes umrührt. Die niedergeschlagene Wolle mit dem Bromsilber sammelt man auf einem Stück Leinwand, welches man über einen Trichter gezogen hat und wäscht einige Minuten lang unter einem Wasserhahne, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr trübe ist. Die auf der Leinwand befindliche Masse wird gut ausgedrückt, indem man die Leinwand zusammendreht, worauf man sie in Alkohol bringt, um die letzten Spuren von Wasser so viel als möglich zu entfernen; dann bringt man sie wiederum auf ein Stück Leinwand und drückt sie nochmals aus. Dieses Trocknen mittels Alkohols ist besser als das Trocknen durch Wärme, wodurch die Empfindlichkeit der Emulsion leidet.

Man kann diese Waschung sofort vornehmen, wenn man die letzten Tropfen Königswasser zugesetzt hat, aber es ist besser, einige Tage oder selbst Wochen damit zu warten, je nach den Umständen. Eine genaue Vorschrift lässt sich da nicht geben, man muss es von Zeit zu Zeit mit einer kleinen Quantität der Emulsion versuchen, um zu sehen, ob sie bereits alle nöthigen Eigenschaften hat.

Wiederauflösen der Emulsion. Der so gewaschene und getrocknete Niederschlag kann nun zur definitiven Herstellung der Emulsion verwendet werden. Man bringt den Niederschlag in eine Flasche, setzt nach und nach eine Mischung von gleichen Raumtheilen Alkohol und Aether zu und schüttelt die Flasche kräftig, bis die Emulsion die richtige Consistenz hat.

Man erkennt dies dadurch, dass man eine Platte mit der Emulsion übergiesst, in derselben Weise, als wenn man einen Collodionguss macht. Sobald die Schicht erstarrt ist, sieht man sie im durchfallenden Lichte an; sie muss durchscheinend sein, aber doch eine gewisse Dichtigkeit zeigen und keine Streifen haben. Soll die Emulsion gut sein, so muss sie in der Durchsicht orangeroth erscheinen und in der Aufsicht eine brillante, leicht bläuliche Oberfläche zeigen.

Man filtrirt die Emulsion durch einen kleinen Ballen Hanf, den man mit Alkohol angefeuchtet und in den Trichter hineingesteckt hat. Sie hält sich unbegrenzt lange und wird durch das Alter besser; sie verdichtet sich, wird empfindlicher und gibt intensivere Platten. Zeigen sich Schleier, so kann man dieselben zuweilen durch Zusatz von ein paar Tropfen alkoholischer Jodlösung oder Säure vermeiden.

Entwickelung. Zur alkalischen Entwickelung kann man jedes beliebige Alkali verwenden; aber das kohlensaure Ammoniak zieht Warnerke den anderen vor. Wenn man, wie dies öfter geschah, das Ammoniak vorzieht, so geschieht dies wohl, weil man häufig mit schlechtem kohlensauren Ammoniak zu thun hatte; das Ammoniak löst jedoch etwas Bromsilber auf, welche unangenehme Eigenschaft das kohlensaure Ammoniak nicht hat. Damit jedoch das genannte Salz die erforderlichen Eigenschaften habe, muss es anderthalbfach kohlensauer sein, in festen, sehr harten, durchscheinenden Stücken, mit einem starken Ammoniakgeruch. Wenn man es, anstatt es aufzulösen, im festen Zustande aufbewahren will, so muss man es in grossen Stücken und nicht etwa pulverisirt in eine Flasche thun und dieselbe mit einem Kork hermetisch verschliessen.

Drei Reagentien sind nöthig zur Entwickelung:

A. Das kohlensaure Ammoniak, welches die Details gibt und die Expositionszeit verkürzt.

B. Bromkalium, welches zurückhaltend wirkt und zur Vermeidung von Schleiern dient.

C. Pyrogallol, welches, dem kohlensauren Ammoniak zugesetzt, das Bild zum Vorschein bringt und es verstärkt.

Präparation des Entwicklers. Ueber den Einfluss der Concentration des Entwicklers gibt Warnerke's Tabelle eine gute Uebersicht:

Lösung von	Für sehr kurze Expositionen	Für lange Expositionen.	Für noch längere Expositionen
Kohlens. Ammoniak (1 : 6) . .	15 ccm	10 Tropfen	1—20 Tropfen
Bromkalium (1 : 4)	5 Tropfen	5 „	5—10 „
Pyrogallol in Alkohol (1 : 10) .	25—50 „	12 „	1—25 „
Wasser	—	15 ccm	15 ccm

Diese Tabelle zeigt, wie die einzelnen Bestandtheile der Expositionszeit angepasst werden können.

Operationsmanier. Man kann die Emulsionsplatte sowohl nass als trocken verwenden, doch meint Mr. Warnerke, dass die trockenen Platten bessere Resultate geben. Nach der Exposition feuchtet man die Schicht mit etwas Alkohol an, um sie etwas aufzuweichen; dann wäscht man unter einem Wasserhahn, bis alle Fettstreifen verschwinden. Dann giesst man den Entwickler auf und lässt ihn so lange wirken, bis alle Details des Bildes zum Vorschein gekommen sind. Die geringste Stockung beim Ueberguss gibt Fehler, besonders beim starken Entwickler, und deshalb thut man am besten, sich zuerst nur der Mischung von A und B zu bedienen und erst nachher C hinzuzusetzen. Wenn es nöthig erscheint, so kann man das Negativ mit Pyrogallussäure und Silber verstärken; vorher aber muss man die Platten gut waschen, um jede Spur des kohlensauren Ammoniaks zu entfernen.

Die so hergestellten Negative geben ebenso schöne Abdrücke wie nasse Collodionplatten und sind dabei noch harmonischer als jene, obgleich sie nicht so intensiv und brillant aussehen. Es kommt dies daher, weil bei den Emulsionsplatten das Silber gleichmässig durch die ganze Dicke der Schicht hindurch vertheilt ist, was bei nassen Platten nicht immer der Fall ist.

Das Fixiren kann mittels Cyankalium oder Fixirnatron geschehen, doch zieht Warnerke Cyankalium vor.

Flecke in den Emulsionsplatten. Zuweilen bemerkt man in den auf diese Weise hergestellten Negativen eigenthümliche transparente Flecke mit einem dichten Mittelpunkte. Warnerke meint, dass sie von kleinen organischen Körpern herrühren, welche in der Luft umherfliegen.

Baron Hübl's Vereinfachung von Warnerke's Emulsion.

Chlorbrom-Emulsion. Während Warnerke seine Emulsion mit Silbernitratüberschuss herstellt und nach dem Zusatze von Königswasser entweder freies Silbernitrat oder überschüssiges Königswasser in der Emulsion vorfindet, legt Hübl mit Recht Werth darauf, ein constantes Product mit stets überschüssigem löslichen Chlorid zu erhalten, weil solche Emulsionen wohl weniger empfindlich, aber viel haltbarer als die mit Silbernitratüberschuss hergestellten sind und sich sehr gut für orthochromatische Emulsionen, besonders für rothempfindliche orthochromatische Schichten (cyaninhaltig) eignen. Da Baron Hübl's Methode einfacher durchzuführen ist, als jene Warnerke's, so sei hier besonders darauf hingewiesen und erstere empfohlen.

Hübl benutzt eine Lösung von Bromzink in Alkohol, deren Gehalt an Brom bei einer grösseren Menge der Vorrathslösung ein für allemal festgestellt wird:

Man löst das Bromzink in der vierfachen Menge absolutem Alkohol und filtrirt im Falle die Lösung nicht klar sein sollte.

Zur Bestimmung des wirklichen Gehaltes an Bromzink misst man 5 ccm der Lösung mittels einer Pipette ab, verdünnt in einem weithalsigen Kolben mit 200 ccm destillirtem Wasser und fügt einige Tropfen Kaliummonochromatlösung (gelbes chromsaures Kalium) zu. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von genau 5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und füllt diese in eine Quetschhahn-Bürette ein.

Man lässt nun in die verdünnte Bromzinklösung so viel Silberlösung einfliessen, bis die, an der Einflussstelle sich bildende, von chromsaurem Silber herrührende rothe Farbe der Flüssigkeit beim Umschwenken des Kolbens nicht mehr verschwindet, die ganze Flüssigkeit also schwach roth gefärbt erscheint.

Man liest den Stand der Bürette ab und rechnet aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung den Wirkungswerth der Bromzinklösung. Hätte man beispielsweise 44 ccm Silberlösung verbraucht, so sind zur Zersetzung von 5 ccm Bromzinklösung 2,2 g Silbernitrat erforderlich gewesen; um also 1 g Silbernitrat bei der Emulsionirung in Bromsilber zu verwandeln, benöthigt man $\frac{5}{2,2} = 2,27$ ccm der Bromzinklösung.

In gleicher Weise bereitet man die Chlorirungslösung, indem man Chlorzink in Alkohol 1:4 löst und den Wirkungswerth bestimmt.

Zur Bereitung der Emulsion löst man 50 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser heiss auf, fügt 100 ccm Alkohol und 10 Tropfen Salpetersäure zu und giesst diese Lösung in 500 ccm 4procentigem Collodium, das

sich in einer Flasche von ca. $1^1/_2$ Liter befindet. Die Mischung kann bei Tageslicht vorgenommen werden. Man schüttelt so lange, bis die anfangs ausgefallene Wolle sich wieder gelöst hat, begibt sich dann in die Dunkelkammer und setzt die schon früher abgemessene Bromzinklösung in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Schütteln zu.

Da nach der Emulsionirung ein Rest von unverändertem Silbernitrat (ca. 15 Proc.) vorhanden sein muss, so verwendet man nur so viel Bromzinklösung als zur Umsetzung von ca. 42 g Silbernitrat erforderlich ist. Von der oben angegebenen Bromzinklösung würde man also $42 \times 2{,}27 = 95{,}3$ oder rund 95 ccm brauchen. Nach dem Eintragen des Bromids setzt man der Emulsion 3 ccm Königswasser (hergestellt durch Erwärmen von gleichen Theilen Salzsäure und Salpetersäure) zu.

Bei diesem Emulsionirungsvorgang bildet sich meist flockiges Bromsilber, das sich aber nach kurzem Stehen der Flüssigkeit beim Umschütteln vollkommen vertheilt. Man prüft schliesslich auf das Vorhandensein des gewünschten Silberüberschusses und lässt so lange stehen, bis die Emulsion in der Durchsicht eine grauviolette Farbe zeigt. Nach dieser Zeit (24—36 Stunden) wird der Silbernitratrest in Chlorsilber umgewandelt. Zu diesem Behufe misst man die 8 g Silbernitrat entsprechende Menge Chlorzinklösung ab, verdünnt sie mit dem gleichen Volumen 4proc. Collodion und trägt diese Mischung in die Emulsion ein.

Man überzeugt sich durch die Chromatprobe von dem Vorwalten des Chlorids, fällt in der bekannten Weise mit Wasser aus, wäscht, filtrirt, behandelt mit Alkohol und löst die noch alkoholfeuchte Emulsion in einem Liter Alkoholäther.

V. Cooper's Collodionemulsion.

Eine gute bewährte Vorschrift für Bromsilber-Collodion ist die von Henry Cooper[1]), von welcher Traill Taylor sagt[2]), sie sei eine gute

1) Liesegang empfiehlt aber (Die Collodion-Verfahren. 1884. S. 200) folgende etwas geänderte Vorschriften von Cooper's Process: 12 g Collodionwolle, 10 g Bromammonium wird gelöst in 250 ccm Aether und 250 ccm Alkohol und filtrirt; man fügt 16 g Silbernitrat in 80 ccm kochendem Alkohol (im Original steht „Wasser“, offenbar ein Druckfehler) in kleinen Portionen unter heftigem Schütteln zu. Nach 3tägigem Stehen giesst man eine Auflösung von 1 g milchsaurem Ammoniak in möglichst wenig Wasser zu und lässt noch 3 bis 8 Tage stehen; man nimmt inzwischen öfters Proben, um zu versuchen, ob die Emulsion schon die nöthige Empfindlichkeit und Kraft erreicht hat, welche aber nur bis zu einer gewissen Grenze wächst. Hierauf giesst man in Wasser, wäscht die flockig gefällte Emulsion und trocknet auf Fliesspapier. Vor dem Gebrauche löst man 10 g davon in 150 ccm Alkohol und 150 ccm Aether, filtrirt durch Leinwand und verwendet sie nach einigen Tagen. — Die Platten werden albuminirt, mit Emulsion bedeckt und wenn die Schicht soweit erstarrt ist, dass sich kein

und sichere. Man löst 8 Th. Bromzink und 2 Th. milchsaures Ammoniak[1]) in 240 Th. Rohcollodion (2 bis 3 proc.); andererseits löst man 15 Th. Silbernitrat in 6 Th. Wasser unter Anwendung von Wärme, setzt 150 Th. Alkohol zu und trägt diese erwärmte Lösung in obiges Collodion in kleinen Portionen und unter heftigem Schütteln ein. Man lässt an einem mässig warmen Orte unter öfterem Schütteln einen Tag lang stehen, fügt auf ungefähr 250 ccm Emulsion 20 Tropfen Salpetersäure zu und giesst in eine flache Schale aus. Die erstarrte Masse wird zerkleinert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in 480 ccm Alkoholäther (1:10) gelöst.

Taylor entwickelt die Cooper'schen Platten mit 15 ccm wässriger Pyrolösung (3:480), 2 Tropfen Bromkalium (1:48) und 3 Tropfen kohlensaurem Ammoniak (3:48). Fixirt wird im Fixirnatron oder Cyankalium.

Tropfen mehr an der unteren Ecke bildet, taucht man in folgendes Präservativ: 1 Th. Pyrogallol gelöst in 1/2 Liter Bier. Nach 1 bis 2 Minuten nimmt man heraus und trocknet. Entwickelt wird mit alkalischem Pyro-Entwickler. verstärkt mit saurem Pyro-Silber-Verstärker.

2) Taylor's Manual of Photographic Chemistry. 1883. (9. Aufl. von Hardwich's Manual.) S. 383.

1) Das milchsaure Ammoniak ist ein Syrup und wird erhalten durch Neutralisiren von Milchsäure und Ammoniak.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

ALLGEMEINE BEMERKUNGEN ÜBER EXPOSITION UND ENTWICKELUNG VON BROMSILBER-COLLODIONPLATTEN.

I. Exposition der Bromsilber-Collodionplatten und Zurückgehen des unsichtbaren Bildes beim Aufbewahren.

Man belichte die Bromsilber-Collodionplatten reichlich. Andeutungen über die Expositionszeit bei Landschaftsaufnahmen sind auf S. 424 gegeben; ferner wurde (II. Bd. dieses Werkes, S. 70) eine Tabelle über die relative Empfindlichkeit verschiedener Negativprocesse gegeben.

Ueber die Expositionszeit von Platten im Copirrahmen zur Herstellung von Diapositiven s. S. 439.

Verstreicht zwischen der Exposition und der Entwickelung einer photographischen Platte eine lange Zeit (mehrere Wochen bis mehrere Monate), so verschwindet der Lichteindruck allmählich wieder. Bromsilber-Collodion steht in dieser Richtung hinter Bromsilber-Gelatine zurück. Genauere Angaben über diesen Gegenstand s. Bd. II dieses Werkes, S. 84.

II. Entwickelung von Bromsilber-Collodionplatten.

A. Entwickelung von gewöhnlichen Bromsilber-Collodion-Trockenplatten.

a) Bevor trockene Collodionemulsions-Platten mit dem Entwickler behandelt werden, pflegt man sie mit Alkohol (90proc. oder verdünntem, z. B. mit gleichem Volumen Wasser verdünnt) zu übergiessen und denselben durch mehrere Secunden herumfliessen zu lassen, damit die Collodionschicht durchdrungen und die Poren geöffnet werden; zugleich lösen sich harzartige Präservative oder Tannin etc. auf. Gummihaltige Präservative lösen sich in Alkohol nicht auf; deshalb unterlässt man nach deren Anwendung das Abspülen mit Alkohol.

Die Entwickelung wird meistens in Schalen gegossen und dann die Platte hineingelegt, wobei man die Flüssigkeit in beständiger sachter Bewegung über die Platte fliessen lässt.

Nicht selten übergiesst man die frei gehaltene Platte (ohne Schale) mit dem Entwickler, läuft jedoch eher Gefahr, Flecken zu erhalten.

Beim Entwickeln von Landschaften giessen viele Operateure zuerst die verdünnte Pyrolösung auf, weil diese allein die hellsten Lichter (allerdings nur sehr schwach) hervorbringt; je nachdem diese starken Lichtwirkungen auf diese Weise hervortreten oder nicht, ist das Urtheil möglich, ob die Belichtung reichlich oder knapp bemessen war; die weitere Behandlung, namentlich der Zusatz des verzögernden Bromkaliums, richtet sich danach.

Uebergiesst man eine Platte zuerst mit Bromkaliumlösung oder Bromkalium und Pyrogallol und setzt dann erst das Alkali zu, so erzielt man grosse Klarheit.

Kommt das Bild momentan zum Vorschein, so ist es zu lange exponirt und man muss noch einige Cubikcentimeter Bromkaliumlösung zugiessen; erscheint es nach einer halben Minute nicht, so fügt man Pyro und kohlensaures Ammoniak, aber kein Bromkalium dazu.

Fortgesetzte Einwirkung eines verdünnten Entwicklers bewirkt nicht dieselbe Empfindlichkeit, wie mit dem kräftigen.

Die gewöhnlichen Bromsilber-Collodionplatten können in mehrfacher Weise entwickelt werden, und zwar stets mit schwachen Hervorrufern.

1. Mit alkalischem Pyrogallol. Das Pyrogallol wird mit Ammoniak oder dem weniger energisch und darum sicherer wirkenden kohlensauren Ammoniak, kohlensauren Natron (Soda) oder kohlensauren Kali (Pottasche) versetzt und als Verzögerer Bromkalium oder Bromammonium zugesetzt, welche Schleier verhindern und die Contraste des Bildes zwischen Licht und Schatten vermehren. Vermehrung des Alkalis wirkt beschleunigend (bei zu kurzer Exposition), Vermehrung des Bromkaliums verzögernd (bei zu langer Exposition).

Als Verzögerer im alkalischen Pyro-Entwickler wirkt ferner Gelatine, welche Wortley sogar dem Bromkalium vorzieht, weil es schleierwidrig ist und die Details nicht stört; auch Tannin und Gallussäure verzögern[1]).

a) Pyrogallol und Ammoniak.

Der Entwickler mit Pyro und Ammoniak muss für Collodionemulsionen viel schwächer genommen werden, als für Gelatine-Emulsionen.

Liesegang übergiesst die Platte zunächst mit Weingeist, spült nach $^1/_2$ Minute mit Wasser ab, bis die Schicht nicht mehr fettig erscheint. Dann giesst er Pyrogallol-

1) Wortley (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S 119). — Wilde (Phot. Mitth. 1880. Bd. 16, S. 239).



Lösung (1 g auf 80 ccm Wasser) auf. Die Umrisse der Luft erscheinen in beiläufig 20 Secunden, bald kommen auch die hell beleuchteten Theile der Landschaft. Die Pyrolösung wird dann in ein reines Glas abgegossen, mit je 3 bis 4 Tropfen Bromkaliumlösung (1:24) und Ammoniak (1:8) vermischt und hierauf das Bild weiter entwickelt, bis es in allen Details heraus ist. Dann wird gewaschen und mit Citronensäure (1 auf 50 Wasser) übergossen; diese nimmt einen dünnen Schleier fort. Verstärkt wird mit einer Mischung der obigen Pyrogallol-Lösung und einigen Tropfen Silberlösung (1 Silbernitrat, 1 Citronensäure, 15 Wasser).

Abney mischt 1 bis 2 Theile wässerige Pyrogallol-Lösung (1:80), 2 Theile wässerige Bromkaliumlösung (1:12) und 1 Theil verdünntes Ammoniak (1 Th. Ammoniak, 32 Th. Wasser) und legt die Platte in eine mit diesem Gemisch gefüllte Tasse.

Speciell zum Entwickeln von Eosinsilber-Bromsilber-Collodion (orthochromatische Emulsion) dient Dr. E. Albert's Entwickler (Eder's Jahrbuch f. 1889. S. 402).

Das Recept der concentrirten Hervorrufung ist wie folgt:

4080 ccm destillirtes Wasser,
474 g Natriumsulfit (schwefligsaures Natron),
300 „ Bromkalium,
80 „ Bromammonium,
53 „ Citronensäure,
132 g Pyrogallussäure;

für den Gebrauch wird diese Rufung mit destillirtem Wasser verdünnt und mit Salmiakgeist (Ammoniak) vom specifischen Gewichte 0,91 versetzt.

Auf 1 Liter destillirtes Wasser kommen 100 ccm concentrirter Rufung und 20 ccm Ammoniak vom specifischen Gewichte 0,91.

In concentrirtem Zustande hält sich die Hervorrufung unbegrenzte Zeit. Der verdünnte mit Ammoniak versetzte Entwickler soll nur für den Tagesbedarf angesetzt und gut verkorkt aufbewahrt werden.

Sobald der Entwickler braun ist, ist er unbrauchbar.

Bei zu langer Exposition wird die Hervorrufung mit einigen Tropfen Bromkalilösung, 5 g auf 100 g Wasser, versetzt, bei Unterexposition mit einigen Tropfen verdünnter Ammoniaklösung (100 Th. Wasser zu 100 Th. Ammoniak).

b) Pyrogallol und Soda.

Soda (Natriumcarbonat) gibt mit Pyrogallol und Natriumsulfit entschieden brillantere Negative als Ammoniak (Eder 1885). Man muss jedoch in der Regel Bromkalium als Verzögerer zusetzen, Pottasche wirkt ähnlich (s. weiter unten: Orthochromatische Emulsion).

c) Pyrogallol und Ammoniumcarbonat.

Obwohl der Verfasser den Entwickler mit Soda jenem mit kohlensaurem Ammoniak (Ammoniakcarbonat) wegen seiner grösseren Wirksamkeit und schönen Brillanz der damit entwickelten Bilder vorzieht, muss er dem kohlensauren Ammoniak-Entwickler Brauchbarkeit und (bei guter Qualität des Salzes) Sicherheit zuerkennen. Derselbe war auch sehr beliebt zur Zeit der grössten Anwendung der trockenen Collodionemulsionen (Ende der siebziger Jahre). [Vergl. S. 424 und 428.]

Es ist aber wichtig, dass das kohlensaure Ammoniak nicht verwittert ist, sondern in glasigen festen Stücken verwendet wird. Das käufliche „kohlensaure Ammoniak“ ist genauer gesprochen anderthalb kohlensaures Ammoniak, welches beim Aufbewahren

in schlecht verschlossenen Gefässen verwittert, unter Ammoniakverlust in zweifach kohlensaures Ammoniak übergeht und dann zu weissem Pulver zerfällt.

Das verwitterte Salz ist von geringer Wirksamkeit im Entwickler.

Es soll hier der Entwickler zu Beechy's Collodionemulsion (welche ohne Sensibilisator in den Handel gebracht und erst durch Eintauchen der damit überzogenen Platten in Pyrogallol-Bier-Präservativ, s. S. 398, sensibilisirt wird) beschrieben werden (Eder's Jahrbuch f. 1889. S. 401):

A. 96 Th. Pyrogallol in 480 Th. Alkohol,
B. 12 „ Bromkalium in 480 Th. Wasser,
C. 60 „ kohlensaures Ammoniak in 480 Th. Wasser.

Man mischt 30 Tropfen von A, 60 Tropfen von B und 4 ccm von C und 4 ccm Wasser.

Die belichtete Platte wird unter dem Wasserhahne abgespült, dann mit dem Entwickler übergossen. Bei guter Belichtung erscheint das Bild regelmässig; bei zu kurzer Belichtung fügt man zum Entwickler noch 4 ccm von C; bei zu langer Belichtung fügt man noch 30 Tropfen von B hinzu. Als Verstärker dient Pyro und Silbernitrat; als Fixirer Fixirnatron.

d) Pyrogallol und Zuckerkalk,

von Davanne empfohlen (Davanne, Progres de photogr. 1877. S. 35), hat sich nicht bewährt. Gewöhnliche Bromsilber-Collodion-Trockenplatten brauchen schwache Entwickler (z B. Emulsion auf Seite 424, mit Tannin- oder Pyrogallol-Präservativ), namentlich, wenn man Diapositive herstellen will.

2. Mit Eisenoxalat. Dieser Entwickler gibt kräftige und klare Matrizen, aber ist weniger leicht einer zu langen oder zu kurzen Exposition anzupassen. Auch hier wirkt Bromkalium als Verzögerer (Eder, Phot. Corresp. 1879. S. 225; Abney, Phot. Wochenbl. 1881. S. 355).

e) Hydrochinon und Glycin.

Während die neueren Rapid-Entwickler für Bromsilbergelatine-Trockenplatten (Metol, Amidol, Eikonogen) zufolge ihrer allzu energischen Wirkung nicht für Collodionemulsionen brauchbar sind, eignet sich Hydrochinon-Pottasche (siehe unten Dr. E. Albert's Entwicklungsrecept), sowie Glycin-Pottasche (siehe unten Baron Hübl's Entwickler) hierfür sehr gut; Hydrochinon braucht einen Verzögerer (Zusatz von Bromkalium), Glycin jedoch arbeitet an und für sich schleierlos (Hübl).

3. Mit saurem Pyrogallol und Silbernitrat. Diese Entwickelungsmethode ist im Allgemeinen als veraltet zu bezeichnen, weil die Exposition hierfür 2 bis 3mal länger als mit den beiden vorigen genommen werden muss.

Sie soll auch hier nicht weiter beschrieben werden, sondern es sei auf die analoge Entwickelung bei Tannin- oder Kaffee- oder anderen Bad-Trockenplatten in diesem Hefte, sowie auf die Entwickelung nasser Collodionplatten im vorigen Hefte, verwiesen.

Die Farbe des Bildes ist allerdings mit dieser Entwickelung sehr angenehm und zahlreicher Modificationen fähig, so dass die saure Entwickelung vielleicht im Positivprocess mit Collodionemulsion Anwendung finden kann.

B. Entwickelung von orthochromatischen Bromsilber-Collodionplatten.

Die orthochromatischen Collodionplatten werden in den Reproductionsanstalten fast ausschliesslich in noch feuchtem Zustande, unmittelbar nach der Belichtung, entwickelt, nachdem man sie zuvor mit Wasser abgespült hat. Für derartige Eosinsilber-, sowie Cyaninplatten sind specielle Entwicklerarten in Gebrauch, welche weiter unten mitgetheilt werden.

III. Das Verstärken.

Alles übermässig lange oder durch Zusatz von viel Alkalien forcirte Entwickeln führt bei Bromsilber-Collodion zu Schleiern; es ist besser das alkalische Entwickeln zu beendigen, bevor die Schatten verschleiern und dann die Verstärkung mit Pyro und Silbernitrat oder Hydrochinon folgen zu lassen.

Das Gemisch von Pyrogallol, Silbernitrat und etwas Citronensäure etc. verstärkt nicht nur die zartesten und dünnsten Collodionbilder vortrefflich, sondern wirkt auch noch als schwacher Entwickler und setzt die vom alkalischen Entwickler begonnene Entwickelung fort; hierbei werden wohl weniger neue Details hervorgerufen, sondern insbesondere die schon spurenweise erschienenen weiter ausgearbeitet und gekräftigt.

Deshalb wendet man die „Verstärkung mit Pyro oder noch besser mit Hydrochinon und Silbernitrat“ am besten vor dem Fixiren an, sie kann jedoch auch nach dem Fixiren geschehen.

Als Verstärker dient: 1 g Pyrogallol, 300 ccm Wasser und 1 bis $1^1/_2$ g Citronensäure. Vor dem Gebrauche mischt man in einem kleinen Glase etwas von dieser Lösung mit einigen Tropfen (bis zum gleichen Volumen) einer Silbernitratlösung (1:50) zu. Das Gemisch wird auf die Platte gegossen und unter beständigem Bewegen herumfliessen gelassen.

Besser ist der Hydrochinon-Silberverstärker, welcher in zwei Lösungen hergestellt wird: A. 10 g Hydrochinon, 1000 ccm Wasser, 5 g Citronensäure; B. 10 g Silbernitrat, 300 ccm Wasser. Vor dem Gebrauche mischt man 3 Vol. von A und 1 Vol. von B und übergiesst die gut abgespülte noch nasse Platte.

Nach dem Fixiren und Trocknen ist besonders der Metol-Verstärker zu empfehlen.

Ueber diese und andere ähnliche Methoden und einige weitere Bemerkungen siehe das Verstärken nasser Collodionplatten (Bd. II dieses Werkes S. 261).

Da bei Collodion-Trockenplatten die Silberverstärkung ohne Schwierigkeiten vor sich geht, so wendet man selten die Quecksilber-Verstärkung an. Sollte diese zur Erzielung grosser Dichte erwünscht sein, so

muss man zuvor fixiren. Die Quecksilber-Verstärkung ist die bekannte, nämlich Uebergiessen mit starker Quecksilberchlorid-Lösung, Waschen und darauffolgendes Schwärzen mit Ammoniak oder Natriumsulfit-Lösung.

Nach dem Fixiren und Trocknen der Platten kann man auch mit Erfolg den Metol-Verstärker (s. S. 264) anwenden.

V. Das Fixiren.

Das Fixiren geschieht mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder Cyankalium (siehe die Vergleichung beider Arten, Seite 284, beim nassen Collodionverfahren).

Für gewöhnlich ist das unterschwefligsaure Natron zu empfehlen, weil es nicht giftig ist. Cyankalium wirkt rascher und nimmt zugleich einen leichten Schleier weg, weshalb es von Manchem vorgezogen wird.

Die fertigen Platten werden alsbald lackirt, so wie Matrizen nach dem „nassen Collodionprocess" behandelt werden. Die Schicht ist so leicht verletzlich, dass man nicht einmal einen Probeabdruck von der unlackirten Platte machen darf.

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

VERWENDUNG VON BROMSILBER-COLLODION ZUR HERSTELLUNG VON TRANSPARENT-POSITIVEN UND VON COPIE-NEGATIVEN.

I. Herstellung von Transparent-Positiven auf Bromsilber-Collodion zu Diapositiven für Stereoskopen, Fensterbilder etc.

Die gewöhnliche Bromsilber-Collodionemulsion findet im Negativverfahren gegenwärtig fast gar keine Verwendung, weil sie an Empfindlichkeit weit hinter der Gelatine-Emulsion zurücksteht. Ausgedehnte Verwendung findet nur die orthochromatische Collodionemulsion (siehe diese).

Für Diapositive ist das Verfahren geeignet und auch hie und da in Verwendung.

Die Farbe der Bilder auf Bromsilber-Collodion ist meistens eine angenehm schwärzliche oder bräunliche; das Aussehen von Transparentbildern ist daher ein angenehmes und gefälliges, das Korn ist zart und fein. Diese Methoden sind jedoch durch die Gelatine-Emulsionen (besonders Chlorsilber-Gelatine- und Chlorbrom-Gelatine-, sowie Pigmentverfahren) verdrängt worden.

Zur Herstellung von Transparent-Positiven legt man ein Negativ und eine Bromsilber-Collodionplatte in einen Copirrahmen, exponirt einige Secunden dem zerstreuten Tageslichte und entwickelt und fixirt dann das so entstandene positive Bild.

Es ist empfehlenswerth, die Glasplatte mit einer Eiweissschicht vorzupräpariren (s. S. 412), dann mit einer gewaschenen Bromsilber-Collodionemulsion zu überziehen. Man copirt im zerstreuten Tageslichte eine bis mehrere Secunden, oder mittels Magnesiumlicht (z. B. 5 bis 6 cm Magnesiumband) bei einer Distanz von $^1/_2$ m. Als Entwickler dient entweder derjenige mit Pyrogallol und kohlensaurem Ammoniak oder Albert's Hydrochinon-Entwickler (unten) oder Hübl's Glycin-Entwickler (unten).

Brooks[1]) erzeugt die Diapositive für Stereoskopen auf einer gewaschenen Bromsilber-Collodionemulsion, welche er auf albuminirte Glasplatten aufträgt.

Die Exposition beträgt im Copirrahmen und bei zerstreutem Tageslichte 1 bis 3 oder 4 Secunden.

Vor dem Entwickeln wird die Platte mit Alkohol übergossen, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der fettigen Streifen gewaschen und in einer Tasse mit folgendem Entwickler behandelt:

15 ccm Wasser,
5 bis 10 Tropfen Pyrogallol-Lösung (1 Th. in 100 Th. Alkohol),
3 Tropfen Bromkaliumlösung (3 Th. in 100 Th. Wasser),
1 Tropfen verdünntes Ammoniak (8 Tropfen conc. Ammoniak pro 100 ccm Wasser).

Nach richtiger Exposition erscheint das Bild nach einer halben Minute. Kommt es zu rasch zum Vorschein, so setze man 1 bis 2 Tropfen Bromkaliumlösung zu; kommt es zu langsam, so füge man 1 Tropfen Ammoniak hinzu.

Durch Zusatz anderer Salze zum Entwickler kann man den Farbenton modificiren. Verwendet man statt Wasser in obigem Entwickler eine Lösung von essigsaurem Natron in Wasser ($2^1/_2$ zu 100), so erzielt man schönere Töne und eine geringe Beschleunigung. — Wird in ähnlicher Weise phosphorsaure Natronlösung ($1^1/_2$ zu 100) verwendet, so wird die Farbe sepiabraun. Durch Tannin-, Gallussäure-, Honig-Zusatz neigt der Farbenton ins Olivengrüne.

Wird der Farbenton zu roth, so behandelt Brooks mit einer Verstärkungslösung, welche der auf Seite 437 angegebenen (mit Pyro und Citronensäure) ähnlich ist.

Es befasste sich Books[2]) sehr eingehend mit der Verwendung des Bromsilber-Collodions zu positiven Transparentbildern für Nebelbilderapparate (Scioptikon), Fensterbilder etc.

Er zieht gewaschene Bromsilber-Emulsion (ohne Jod oder Chlor) vor. Die Emulsion kann dünner sein, als für Negative. Anwendung von organischen Präservativen schädigt bei diesem Process die Farbennuance. Verschiedene Sorten Pyrogallol sowie kohlensaures Ammoniak geben den Bildern etwas andere Farben.

Die Platte wird im Copirrahmen exponirt, dann mit einem Gemisch von 3 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser übergossen, mit Wasser gewaschen und mit folgender Lösung (welche noch günstiger als die oben erwähnten Entwickler wirken soll) entwickelt: Man stellt A. ein Gemisch von 4 Th. gesättigter wässeriger kohlensaurer Ammoniaklösung mit 8 Th. Wasser und $^1/_4$ Th. Bromkalium her; B. 1 Th. Pyrogallol mit 50 Th. Wasser. Vor dem Gebrauche mischt man 8 ccm der Lösung A mit 2 Tropfen von B. Um sehr weiche Bilder zu erhalten genügt 1 Tropfen der Pyrolösung B; für grosse Contraste nimmt man 5 bis 6 Tropfen.

Als Fixirer dient Cyankaliumlösung (1:24), welche eine angenehmere Farbe als Fixirnatron gibt.

---

1) Bull. Soc. franç. 1877. S. 267; aus Brit. Journ.

2) Phot. News. 1879. S. 116 und 123.

Dann wird die Farbe durch ein Tonbad von Platinchlorid[1]) 1 Th. auf 1000 bis 1500 Th. Wasser und etwas Salpetersäure) gebessert; es entsteht anfangs eine unschöne gelbliche Färbung, welche durch Dunkelbraun allmählich in Schwarz übergeht. Ist das Bild nun zu dicht, so kann man nochmals Cyankalium einwirken lassen.

Carbutt stellt zu demselben Zwecke reine Bromsilber-Collodionemulsion mit etwas überschüssigem löslichen Bromid her. Er exponirt im Copirrahmen in einer Distanz von 1 m vom Fenster 1 bis 5 Secunden und entwickelt mit Pyro, kohlensaurem Ammoniak und Bromkalium[2]).

Auch Wellington (Phot. Wochenbl. 1887. S. 23), sowie A. Pringle empfehlen die Anwendung von Bromsilber-Collodion für Laternenbilder (siehe Eder's Jahrbuch für 1892. S. 425). Pringle rändert die Collodionplatte nach der Belichtung mit Kautschuklösung, übergiesst mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser und giesst einen Entwickler auf, welcher Pyrogallol, kohlensaures Ammon, Bromkalium, essigsaures Natron, kohlensaures Kali und doppeltkohlensaures Kali enthält. Er fixirt mit Cyankalium, wäscht und verstärkt dann mit Pyrogallol und Silbernitrat (s. S. 437). Um das Bild zu tonen, benutzt er, sowie Brooks, Chlorplatin oder noch besser eine chlorgoldhaltige Fixirnatronlösung.

In ähnlicher Weise werden Bilder für die Laterna magica, Transparentbilder für Decorationen etc. hergestellt. Für Vergrösserungen sind Diapositive auf Bromsilber-Collodion mit alkalischer Entwickelung sehr geeignet; sie zeigen ein feineres Korn als Bilder, welche sauer mit Silbernitrat entwickelt wurden, erreichen jedoch selten die harmonische Zartheit von Pigment-Diapositiven.

II. Darstellung von umgekehrten Copie-Negativen, sowie von transparenten Positiven in der Camera.

Wird ein Negativ auf Bromsilber-Collodion mittels des alkalischen Entwicklers hergestellt, so dringt die Reduction des Bromsilbers zu Metall durch die ganze Schicht und das Bild ist auch von der Rückseite aus erkennbar. Spült man mit Wasser ab und übergiesst — ohne zuvor zu fixiren — mit verdünnter Salpetersäure (1:3 oder 1:4), so löst sich das metallische Silber auf und es bleibt ein negatives Bild zurück, welches aus mehr oder weniger dicken Lagen von Bromsilber besteht und bei welchem rechts und links im Vergleich zum ersten Negativ umgekehrt sind.

1) Iridiumchlorid wirkt nicht so gut. Dagegen wirkt ein Gemisch von Gold- und Platinchlorid gut (Placzek, Phot. Corresp. 1896. Juliheft).

2) Phot. News. 1879. S. 372.

Das weisse Bromsilberbild kann nach dem Waschen mit alkalischem Entwickler reducirt werden und gibt dann ein vorzügliches Negativ, welches schöne Copien liefert.

Diese Erscheinung war schon Russel im Jahre 1862 bekannt und 1868 machte er darüber weitere Mittheilungen (siehe Seite 31 dieses Werkes, Band II); Simpson und Wortley[1]) empfahlen nach dieser Methode Negative zu reproduciren, wobei rechts und links verkehrt ist, wie es die Lichtdrucker brauchen. Derselbe Process kann auch zur Umwandlung eines in der Camera aufgenommenen Negatives in ein Positiv dienen, worauf zuerst Russel[2]), später Jähns[3]) und der Verfasser[4]) aufmerksam machten.

Wenn das Negativ sehr kräftig entwickelt ist, löst man das Bild durch Salpetersäure auf. Zu schwache Säure wirkt auf das metallische Silber nicht lösend, zu starke greift auch Bromsilber an. Man fange daher mit verdünnter Säure an und setze mit concentrirter fort, bis das Bild weiss geworden ist. Man wäscht ab, exponirt einige Stunden dem Lichte und entwickelt alkalisch. Man erhält so schöne Transparent-Positive für Stereoskopen etc.

Jähns setzt der Salpetersäure, welche das negative Bild auflösen soll, einige Tropfen Bromkaliumlösung zu, damit die zarten Bromsilberpartien nicht angegriffen werden.

Aehnliche Processe finden beim Bromsilber-Gelatineprocess Anwendung (siehe diesen).

1) Phot. Archiv. 1871. S. 208; aus Phot. News.

2) Phot. Archiv. 1868. S. 245; aus Illustrad Photographer.

3) Phot. Mitth. 1880. Bd. 17, S. 114.

4) Ebenda. S. 178.

SECHSUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

GESCHICHTLICHES ÜBER DIE HERSTELLUNG ORTHOCHROMATISCHER BILDER MITTELS EMULSIONS- ODER BAD-COLLODIONPLATTEN.

Im Jahre 1861 wurde die Idee, farbige Objecte in natürlichen Farben durch Uebereinanderdrucken von drei verschiedenfarbigen Bildern — wovon das eine blau, das andere gelb und roth ist — herzustellen, von Maxwell ausgesprochen [1]) und später, 1868 und 1869, dieser Gedanke von Ducos du Hauron und Cros selbständig aufgegriffen.

Ducos du Hauron nahm am 23. November 1868 darauf ein Privilegium und machte praktische Versuche. Cros beschrieb im Februar 1869 im Journal „Les Mondes“ von Moigno dieselbe Idee [2]).

Bei diesen Versuchen mussten drei Matrizen hergestellt werden, welche hinter farbigen Gläsern hergestellt waren und welche nicht nur das Blau und Violett, sondern auch das Gelb, Roth und Grün des Originals deutlich wiedergeben mussten.

Hierzu waren photographische Platten nothwendig, welche stark für Grün, Gelb und Roth empfindlich waren. Dies gelang erst infolge Vogel's Entdeckung der optischen Sensibilisatoren; Ducos färbte demzufolge seine Platten mit Farbstoffen und machte am 6. September 1875 der „Société d'agriculture, sciences et arts in Agen“ die Mittheilung, dass er mit Chlorophyll arbeite, dessen sensibilisirende Wirkung für das rothe Erde des Spectrums Edmond Becquerel entdeckt hatte.

Die mit Farbstoffen versetzten Bromsilberplatten können aber für Roth, Gelb und Grün empfindlich gemacht werden, worüber schon auf Seite 37 die theoretische Grundlage erläutert wurde.

1) Siehe Eder, Zur Geschichte des photographischen Mehrfarbendruckes (Jahrbuch für Photogr. 1895. S. 329).

2) Ducos du Hauron, Les couleurs en photographie. 1869. — Ducos du Hauron, Les couleurs en photographie et en particulier l'héliochromie au charbon. 1869 auch 1870. — Ducos du Hauron, L'héliochromie. 1875. — Dumoulin, Les couleurs reproduites en photographie 1876. — Ducos du Hauron, Traité pratique de photographie des couleurs. 1878 (Gauthier-Villars) (vergl. Phot. Corresp. 1896. S. 197 und 1879. S. 107).



Im vorliegenden Capitel sollen jedoch die bekannten praktischen Methoden besprochen werden, um auf Bromsilber-Collodion farbige Gegenstände orthochromatisch wiederzugeben, d. h. um die Farben mit demselben Helligkeitswerthe zu reproduciren, wie sie dem Auge erscheinen.

Die orthochromatische Photographie auf gefärbtem Bromsilber-Collodion hat namentlich durch das orthochromatische Bade-Verfahren von Ducos und insbesondere durch die viel empfindlichere von Dr. E. Albert in München eingeführte orthochromatische Collodionemulsion (s. unten) die grösste Vollkommenheit erreicht.

Es ist bemerkenswerth, dass das orthochromatische Collodion-Verfahren von allen bisher bekannten orthochromatischen Processen die relativ beste Farbenempfindlichkeit aufweist, indem man Oelgemälde und andere farbige Objecte im richtigen Farbentonwerthe reproduciren kann, ohne zur Unterdrückung von Blau oder Violett einer Gelbscheibe zu bedürfen. Bromsilber-Gelatineplatten erfahren durch dieselben Sensibilisatoren bei Weitem keine so günstige Steigerung der relativen Farbenempfindlichkeit und sind deshalb in der Regel nur mit Gelbscheiben (vor dem Objective) bei Gemäldereproductionen zu verwenden.

Die orthochromatische Collodionemulsion ist ein vortreffliches Mittel zur Reproduction von Gemälden und deshalb in allen grossen Reproductionsanstalten in Verwendung.

In der Regel bedient man sich der käuflichen Collodionemulsion, welche (nebst Sensibilisirungsfarbstoffen) von Dr. E. Albert in München in vortrefflicher Weise erzeugt wird. Diese Emulsion besteht aus reiner Bromsilber-Collodionemulsion, welcher separat eine rothe Farbstoff-Lösung (Eosinsilber, gelöst in Ammoniak und mit pikrinsaurem Ammoniak und Glycerin versetzt) beigegeben ist; der eine „Farbstoff P“ enthält Eosin, der „Farbstoff R“ aber ist Rose bengal; ersterer sensibilisirt für Grün und Gelbgrün, letzterer auch für Orange und wäre für Reproductionen besser, wenn nicht die Gesammtempfindlichkeit geringer, als bei Farbstoff P wäre; deshalb wird in Reproductionsanstalten meistens Farbstoff P zum Sensibilisiren benutzt. Die weiteren Details siehe weiter unten.

Da die Darstellungsweise der Albert'schen orthochromatischen Collodionemulsion unbekannt war, so arbeitete Eder im Mai 1888 (siehe Phot. Corresp. 1888) eine Methode der Herstellung einer Emulsion aus, welche mit einer Spur freien Silbernitrates dargestellt, dann mit Eosin gefärbt und ungewaschen auf die Platten gegossen wurden; sie enthielt Bromsilber neben Eosinsilber, und wurde erst unmittelbar vor dem Entwickeln gewaschen. Die Emulsion besass geringe Haltbarkeit. Später

wurden durch die Untersuchungen von Dr. Jonas an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, sowie von Baron Hübl am k. k. militär-geographischen Institute in Wien, die Herstellungsweise der orthochromatischen Collodionemulsion weiter studirt, verbessert und genau beschrieben.

Wir wollen zuerst eine chronologische Schilderung der älteren Methoden dieser Art geben und dann auf die Einzelheiten der modernen orthochromatischen Collodionverfahren übergehen.

I. Aeltere orthochromatische Collodionprocesse von Ducos du Hauron, Cros und H. W. Vogel.

Ducos du Hauron[1]) hebt als wichtig bei seinem Processe hervor:

1. Dass eine mit Jod- und Bromsilber-Collodion überzogene Glasplatte, nachdem durch Waschen der Silbernitratüberschuss entfernt wurde, trocken dem rothen, gelben oder grünen Licht ausgesetzt, nach einer mässig langen Exposition beim Entwickeln ein intensives Bild liefert, während sie im nassen Zustande exponirt, nur unter Einwirkung des weissen Lichtes ein solches geben würde. 2. Dass bei Zusatz von Harz zum Collodion die Glasplatte selbst im nassen Zustande und nach einer nicht übermässig langen Lichteinwirkung dennoch ein intensives Bild der gelben Strahlen etc. trägt. Er fand jedoch, dass diese Resultate nur dann erzielt werden können, wenn man gewissenhaft folgende zwei Vorschriften anwendet: a) Arbeitet man auf nassem Wege, so darf man nicht die Feuchtigkeit der Glasplatte durch eine hygroskopische Substanz herbeiführen, wie durch eine Mischung von Eiweiss und Glycerin, welche die Glasplatte absolut unempfindlich gegen grünes und gelbes Licht machen würde; b) man darf zum Waschen nur destillirtes Wasser verwenden, denn die geringste Spur von Kalksalzen genügt, um die Empfindlichkeit der Platte für die Einwirkung des grünen oder orangefarbenen Lichtes aufzuheben, während dies nicht in bemerkbarer Weise die Empfindlichkeit gegen das weisse Licht verändern würde.

Wie bei den gewöhnlichen Negativen müssen wir auch bei den orthochromatischen zwei Methoden unterscheiden, das nasse und das trockene Verfahren; einige der vorhergehenden Einzelnheiten haben diesen Unterschied bereits angedeutet.

Das nasse Verfahren. Das Collodion, welches Ducos für die drei heliochromen Negative verwendet, ist nur mit Bromid bereitet und erhält pro 100 ccm 4 g Cadmium-Bromid, und 5 bis 7 dcg Collodionwolle. Das Silberbad ist zu 20 Procent, die Entwickelung ist eine alkalische und besteht aus drei Lösungen, und zwar: A. destillirtes Wasser 1 Liter, Pyrogallol 5 g; B. destillirtes Wasser 1 Liter, Kaliumbromid 50 g; C. destillirtes Wasser 950 ccm, flüssiges Ammoniak 50 ccm. Diese drei Lösungen müssen einzeln aufbewahrt und nur beim Gebrauche gemischt werden. Die Lösung A darf nur wenige Tage, bevor man sie verwendet, bereitet werden, da sie sich nur wenige Tage hält. Die Mischungsverhältnisse ändern sich je nach der Temperatur, dem Modell, dem Intensitätsgrade, welcher für die Matrize gewünscht wird. Die Aufmerksamkeit des Operateurs soll namentlich auf zwei Umstände gerichtet sein, dass nämlich Kaliumbromid die Schleier verhindert und die Klarheit der Lichter im Negative hervorbringt, ferner dass der Zusatz von Ammoniak den Schatten Intensität

1) Den Literaturnachweis siehe Seite 443.

gibt. Als Ausgangspunkt können jedoch folgende Verhältnisse zur Richtschnur dienen: 100 ccm der Lösung A; 12 ccm der Lösung B und 6 bis 8 ccm der Lösung C. — Die Lösung C soll zuletzt der Mischung beigefügt und das Ganze mit einem Glasstäbchen umgerührt, dann aber augenblicklich auf die Platte gegossen werden.

Folgende sind die einzelnen Operationen der drei Negative, wovon das eine die grünen, die anderen die orangefarbigen und violetten Strahlen wiedergeben soll. Um die Platten für die Negative für grünes Licht zu sensitiren, oder für das grüne Licht empfindlich zu machen, damit die dem letzteren correspondirende von den drei Platten erhalten wird, bringt Ducos in eine besondere Flasche, welche das erwähnte Collodion enthält, die unter dem Namen „Aurin" oder „Orange-Corallin" bekannte Substanz, die in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich ist. 2 dcg Aurin werden auf 100 ccm Collodion genommen. Die Platte wird nach dem Sensitiren in dem obenerwähnten Silberbade mit destillirtem Wasser gewaschen und hierauf nass in der Camera exponirt, dann durch wenige Minuten in Alkohol getaucht, um sie von dem Aurin zu befreien, dessen Vorhandensein bei den folgenden Operationen hinderlich wäre. Ist das Aurin ausgewaschen, dann wird die Platte in reines Wasser durch einige Minuten getaucht und zur Entwickelung geschritten. Die Exposition an der Sonne für dieses Negativ, das am langsamsten entsteht, dauert mit einem Doppelobjectiv 10 bis 15 Secunden und mit einem Landschaftsobjectiv (Triplet, Aplanat, Kugellinse etc.) schwankt sie zwischen 1 bis 10 Minuten, im Verhältniss zu der Linsenöffnung und dem angewandten Diaphragma. — Das Waschen der Platte nach dem Sensitiren muss, wie bereits gesagt wurde, mit destillirtem Wasser bei Benutzung des Aurin im Collodion erfolgen, da die kleinste Spur von Kalksalz genügt, um die Empfindlichkeit der Platte für das grüne Licht aufzuheben, wie es die früher erwähnten Versuche bewiesen. Chemisch reines Wasser ist im Princip unumgänglich nöthig; doch gibt es ein Mittel, um selbst schwach kalkhaltiges Wasser zu gebrauchen. Es besteht darin, dass man etwas Silbernitrat in der empfindlichen Schicht belässt, anstatt diese vollständig zu waschen, die Platte in diesem Zustande dem Lichte auszusetzen und das Abwaschen mit dem unreinen Wasser erst dann auszuführen, wenn die Platte dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt war. Die Entwickelung nach dem Waschen wird ein verwendbares Bild liefern.

Die Eigenschaften des Aurin oder Orange-Corallin wurden nach einer Mittheilung Vogel's veröffentlicht. Ducos macht auch auf das Drachenblut aufmerksam, welches Herr Chautard in seiner Abhandlung über Chorophyllspectren als eine Substanz bezeichnet, welche breite Linien im grünen Theile des Spectrums gibt. Er operirte ferner mit den Blättern der rothen Rüben, indem er die empfindlichen Platten mit einem alkoholischen Auszuge der genannten Blätter imprägnirte, und auf jene Art benutzt, wie er selbe später bei der Verwendung des Chlorophylls auseinandersetzen wird. Auch gibt Eosin dem Collodion die Empfindlichkeit für grüne Strahlen.

Negativ für das orangefarbene Licht. Um die Platte, welche diesem Glase entspricht, für das durch das orangefarbene Glas durchgehende Licht empfindlich zu machen, benutzt Ducos nicht das Collodion mit Aurin, sondern eine alkohole Lösung von Chlorophyll, deren Herstellung unten beschrieben wird, und geht in folgender Weise vor: man collodionire und sensitire die Platte mit dem für die drei Negative bestimmten Collodion und Silberbade. Man wasche selbe in destillirtem Wasser, um sie vom Ueberschusse des Silbernitrates zu befreien, dann tauche man sie in ein Bad von rectificirtem Alkohol, um das Wasser, das noch von der Schicht zurückgehalten wird, durch Alkohol zu ersetzen, und um die Aufnahme der Chloro-

phyll-Lösung besser zu sichern, belasse sie einige Minuten in dieser Lösung, welche ihr eine lichtgrüne Färbung verleiht. Man lasse die Platte nur wenige Secunden abtropfen, und bade sie sofort in destillirtem Wasser, in dem sie so lange verbleibt, bis das Wasser den Alkohol in der Collodionschicht verdrängt hat. Die Schicht hält das Chlorophyll zurück, welches im Wasser unlöslich ist. Eine Minute genügt zu diesem Zwecke, wenn man dafür sorgt, dass die Platte mittels eines Hakens in Bewegung gesetzt wird. So behandelt ist die Platte für die Exposition geeignet. Die Exposition der Platte erheischt nur den vierten Theil der Zeit, welche für die Aurinplatte erforderlich ist. Ducos gewinnt in sehr einfacher Weise die alkoholische Lösung des Chlorophylls. Man füllt eine Flasche mit frisch gepflückten, in kleine Stücke geschnittenen Epheublättern, gebe rectificirten Alkohol von 40 Grad dazu, so dass der Epheu bedeckt ist und lasse ihn durchdringen. Nach drei oder vier Tagen wird die schöne grüne Färbung der Lösung jene Intensität erlangt haben, welche ihr die höchste photogenische Kraft verleiht. Die Lösung braucht dann nur durch Papier filtrirt und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt zu werden. Je nach der Jahreszeit wird sie zwei Wochen oder einen Monat wirksam bleiben. Nach Ablauf dieser Zeit wird sie schmutzig gelbgrün, was anzeigt, dass ihre Wirksamkeit schwächer wurde. Eine mit solchem Chlorophyll präparirte Platte ist nur verwendbar für das Negativ mit orangefarbenem Lichte, nicht aber für das mit grünem Lichte herzustellende. Die rothen und orangefarbenen Strahlen werden, trotz des dazwischen gestellten grünen Mediums, in kürzerer oder längerer Zeit ihren Eindruck hinterlassen.

Negativ für das violette Licht. Das Collodion, das Silberbad und der Entwickler sind dieselben, wie bereits angegeben. Gegenüber den beiden anderen Negativen besteht der einzige Unterschied darin, dass man das Aurin und Chlorophyll, sowie die mit ihnen vorgenommenen Operationen auslässt. Das Aurin würde die Exposition bedeutend verlängern, welche bei eingeschobenem violetten Glas kaum länger ist, als bei weissem Licht.

In ihrer Broschüre vom Jahre 1878 über „Photographie des couleurs" fassten die Brüder A. und L. Ducos du Hauron ihre Vorschriften, um Aufnahmen hinter grünem oder orangefarbigem Glase zu machen, folgendermassen zusammen[1]):

Die grösste Schwierigkeit, die sich dem System vom Anfang an entgegenstellte, war die, in der Camera mit nicht übermässig langer Belichtung durch orangefarbenes und durch grünes Glas Negative aufzunehmen, da man bis dahin nur solche Substanzen kannte, die eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit gegen solche Strahlen besassen. Die Eigenschaften des Aurins und des Chlorophylls, deren ersteres im Collodion gelöst, die Aufnahme durch das grüne Glas, und das andere in Infusion auf die collodionirte Platte gegossen, die durch das orangegelbe erleichterte, zeigten noch mancherlei Uebelstände, namentlich den, dass die drei Farben im Abdruck nicht harmonirten, wodurch eine falsche Wirkung eintrat, weil das Chlorophyll mehr dem Roth als dem Orange entspricht, wodurch denn das Blau zu schwach kommt. Dann ist das Chlorophyll sehr verschieden in seinen Eigenschaften, je nach der Jahreszeit und der Pflanze, aus der es gewonnen wurde; z. B. die im Frühjahr und zu Anfang des Sommers aus den Epheublättern mit Alkohol ausgezogene Substanz ist ganz ohne Einfluss. Das Aurin-Collodion verliert seine Empfindlichkeit nach wenig Tagen; seine photogenischen Eigenschaften gehen überhaupt verloren, wenn man die Schicht mit Tannin oder hygroskopischen Substanzen bedeckt.

1) Auch in Phot. Archiv. 1878. S. 109 abgedruckt.

Viel günstigere Resultate ergab das von **Waterhouse** vorgeschlagene **Eosin**; das hiermit versetzte Collodion gibt uns mit gleicher Wahrheit und Treue die Aufnahme durch das violette, das orange und das grüne Glas. Der hiermit gewonnene Vortheil erstreckt sich weiter dahin, dass wir nur eine Plattenpräparation für die drei Farben brauchen; das Collodion behält seine Eigenschaften, kann im nassen, im feuchten oder trockenen Zustande benutzt werden, wodurch die Manipulation ungemein vereinfacht wird. Auch die Belichtungszeit wird beim Eosin-Collodion gegen das Aurin und das Chlorophyll abgekürzt.

Wir verwenden gegenwärtig bromirtes Collodion in Verbindung mit Eosin, sowohl auf nassem wie auf trockenem Wege.

A. Das nasse Verfahren.

Die Platten können entweder sofort im nassen Zustande oder mit einer hygroskopischen Mase überzogen, nach einem bis zwei Tagen im feuchten Zustande verwendet werden. Collodion, Silberbad und Entwickler sind in beiden Fällen dieselben.

Eosincollodion:

Alkohol von 40 Grad	40 ccm,
Aether von 62 Grad	60 „
Collodionwolle	1 g,
Bromcadmium	3 „
Eosin	0,15 g.

Das Eosin wird gepulvert im Collodion gelöst, man muss gut umschütteln und filtriren, denn es bleibt stets im Rückstand; oder man lässt es einige Tage lang abstehen.

Silberbad:

Wasser	1 Liter,
Salpetersaures Silber	200—240 g.

Salpetersäure 30 bis 60 Tropfen je nach der Temperatur.

Ohne Salpetersäure liefert Eosin-Collodion flaue dünne Negative.

Es ist gut, die Glastafeln mit einer Lösung von 2 dcg Kautschuk in 100 ccm Benzin zu überziehen.

Das Eosin-Collodion soll ziemlich dick aufgegossen werden; das Silbern (bei wenig orangegelbem Lichte) nimmt 4 bis 8 Minuten in Anspruch. Das Innere der Cassette, sowie auch die Federn, welche die Platte andrücken, werden matt schwarz gestrichen, um Reflexe von der Rückseite zu vermeiden.

Wenn man die Platte bald nach dem Silbern verwendet, d. h. 2 bis 3 Stunden im Winter, eine Viertelstunde im Sommer, wäscht man sie in einer Schale mit Wasser, das mit 1 oder 2 Procent salpetersaurem Silber versetzt ist; nach dem Belichten spült man sie erst mit destillirtem, dann mit gewöhnlichem Wasser gehörig ab, um alles freie Silbernitrat zu entfernen.

Will man aber die Platten erst mehrere Stunden oder zwei Tage nach dem Silbern benutzen, oder muss man sehr lange belichten, so spült man sie sofort tüchtig mit Wasser ab und überzieht sie mit einer Mischung von einem Theil Eiweiss, einem Theil Glycerin und zwei Theilen destillirtem Wasser. Vor dem Entwickeln muss man nochmals gut abspülen.

Die Belichtungsdauer variirt je nachdem man die Platten nass (also unvollständig gewaschen) oder feucht (mit Glycerin überzogen) verwendet. Im nassen Zustande braucht man mit einfachem Objectiv und Blende von $^1/_{20}$ der Brennweite,

für das orange Glas 2 bis 3 Minuten in der Sonne, für das grüne ein Viertel dieser Zeit und für das violette ein Achtel. Mit Doppelobjectiv reducirt sich die ganze Belichtungsdauer auf 10 bis 20 Secunden, so dass man auch Wolkeneffecte erhalten kann.

Im feuchten Zustande erfordern die Platten die doppelte bis dreifache Belichtungszeit.

Die alkalische Entwickelung der Platten wird am besten so vorgenommen, dass man zuerst Bromkaliumlösung allein aufgiesst, oder sie in solche eintaucht; die Lösung besteht aus:

Wasser	100 ccm,
Bromkalium	30 g.

Bromsilber zur Sättigung; d. h. man tröpfelt in die Bromkaliumlösung so viel Auflösung von salpetersaurem Silber, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr lösen will.

Die Platte wird mit Wasser abgespült, auf Saugpapier eben abtropfen gelassen, und mit einem Gemisch gleicher Volumen der drei nachstehenden Lösungen[1]) übergossen:

1.	Wasser	100 ccm,
	Pyrogallol	5 g.
2.	Wasser	100 ccm,
	Bromkalium	30 g.
3.	Wasser	100 ccm,
	Reines Ammoniak	10 „

Das Bild kommt sofort zum Vorschein. Will man langsamer entwickeln, so verdünnt man obige Lösungen mit Wasser; in dem Falle muss man aber entsprechend länger belichten.

Die Entwickelung mit Eisen erfordert bei den feuchten Platten ein vorheriges Uebergiessen mit zweiprocentiger Silberlösung. Sehr concentrirte Eisenbäder (von 10 bis 20 Procent Gehalt) gestatten eben solche Abkürzung der Belichtungszeit wie der alkalische Entwickler.

Nach dem Trocknen der Platten werden sie mit Weingeist abgespült, worin sich das Eosin zum grössten Theile auflöst.

Sind die drei Negative nicht gleichmässig intensiv, so verstärkt man die schwächeren mit Pyrogallol und Silber (s. S. 437).

B. Trockenverfahren.

Die aus dem Silberbad kommenden Eosin-Collodionplatten werden gut mit Wasser abgespült und mit Tannin übergossen. Das Tannin ist nicht, wie beim Aurin, dem Effecte hinderlich. Die Platten sind weniger lichtempfindlich als die mit Glycerin behandelten feuchten Platten. Wahrscheinlich können auch andere Präservativmittel angewendet werden.

Später hat Ch. Cros[2]) Studien über die Classification der Farben und die Mittel, alle Schattirungen durch drei Negative (entsprechend Roth, Gelb, Blau) wiederzugeben, veröffentlicht.

---

1) Pyrogallol gibt die Details, Ammoniak die Dichtigkeit, Bromkalium die Klarheit.

2) Compt. rendus. Bd. 88, No. 3, S. 119; No. 8, S. 378. Phot. Corresp. 1879. S. 107.

Uns interessirt hier der Theil „Ueber die Einwirkungen des verschieden gefärbten Lichtes“.

Ch. Cros schreibt:

„Ich beschäftige mich bereits seit geraumer Zeit, photographische Schichten zu finden, welche für Strahlen aller Farben, insbesondere jedoch für orangerothe, grüne und violette empfindlich sind. Um diese Strahlen zu erhalten, benutze ich durchsichtige Wannen, die mit Salzlösungen gefüllt sind, welche das zusammengesetzte Licht sieben (tamisent). — Die Methode, die Schichten herzustellen, theile ich zum ersten Male der Akademie mit. Die Schicht wird gebildet aus einem Collodion, das 3 Procent Bromcadmium enthält, und in eine Lösung von 20 Th. Silbernitrat auf 100 Th. Wasser getaucht. Man wäscht sorgfältig die Schicht und taucht sie, um die letzten Antheile des Silbernitrates zu zerlegen, in eine Lösung von Bromkalium (3 Th. Bromkalium, 100 Th. Wasser). Man wäscht wieder, um das letztgenannte Salz vollkommen zu beseitigen. In diesem Zustande kann die Schicht, die kein lösliches Salz mehr enthält, mit den empfindlichsten organischen Substanzen imprägnirt werden, ohne dass bei vollkommen abgehaltenem Licht irgend eine störende Einwirkung erfolgt. — Die Farbstoffe, welche ich erprobte, sind theils alkoholische, theils wässerige Lösungen und wurden unter den unbeständigsten Substanzen, die zu den unechtesten gehören, gewählt. Die alkoholischen Tincturen werden auf die in der oben beschriebenen Weise hergestellte Schicht gegossen. Man wartet einige Augenblicke, indem man die Flüssigkeit auf die ganze Fläche sich ausbreiten lässt, um Zeit zu gewähren, damit der Farbstoff gut an die Schicht sich anlagern kann, hierauf wäscht man mit Wasser, um den Alkohol zu entfernen, bis die Platte nicht mehr fettig aussieht. Die wässerigen Tincturen werden ebenfalls aufgegossen, erfordern jedoch das nachfolgende Waschen nicht und können die Platten unmittelbar exponirt werden. In beiden Fällen wurden die bemerkenswerthesten Resultate erzielt mit den Substanzen, welche den durch das Collodion gleichsam gebildeten Filz färben. Schliesslich entwickelt man das Bild nach jedem beim Trockenprocess verwendbaren Verfahren oder man taucht die Platte in ein 7proc. Silberbad und entwickelt mit Eisenvitriol. — Die versuchten Substanzen waren: 1. die alkoholische Lösung von Chlorophyll (erhalten aus Blättern von Epheu, Spindelbaum, Farnen. Kohl etc.); 2. die alkoholische Lösung von schwarzen Johannisbeeren (Cassis); 3. der Aufguss von Malvenblüthen mit kaltem Wasser (da warmes die Farbe zerstören würde); 4. Die alkoholische Tinctur von Safflorroth; 5. die alkoholische Tinctur von Curcuma; 6 das Hämoglobin oder die wässerige Flüssigkeit von Ochsenblutkuchen. — Durch eine Wanne, welche eine orangerothe Flüssigkeit aus einer Lösung von Chlorcobalt und Kaliumbichromat enthält, wodurch die blauen Strahlen aufgehalten und nur das orangerothe Licht durchgelassen werden, erhält man Bilder und Platten, die mit Chlorophyll oder mit Cassis oder mit Malve oder auch endlich mit Curcuma gefärbt werden. — Wenn das Modell aus drei Flaschen besteht, welche je eine gelbe, rothe und blaue Flüssigkeit enthalten, wird das von dem Negativ erhaltene Positiv für die gelbe und rothe Flüssigkeit das Ansehen von reinem Wasser zeigen, für die blaue Flüssigkeit das einer schwarzen Flüssigkeit. — Durch eine Wanne, welche die grüne gesättigte Lösung von Nickelnitrat enthielt, gaben das Safflorroth, das Hämoglobin und die Curcuma positive Bilder, auf denen die rothe Flüssigkeit schwarz, die gelbe und blaue farblos erscheinen. Dieses Resultat wird dadurch hervorgerufen, dass die Lösung des Nickelnitrates die rothen Strahlen aufhält. — Durch eine mit der violettblauen Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak gefüllte Wanne, wodurch die gelben Strahlen aufgehalten werden, wurde nur Curcuma versucht und wurden sehr schöne

Positive erhalten, auf welchen die gelbe Flüssigkeit schwarz erschien, hingegen die rothe und die blaue farblos. — Alle diese Versuche wurden mit Schichten von reinem Bromsilber angestellt. Ich muss bemerken, dass ich vor einigen Jahren ähnliche Versuche mit Jodsilber anstellte und dass letztere Verbindung sich in einer dem Bromsilber vollkommen vergleichbaren Weise verhalten hat."

„Desains veranlasste mich, nachdem er von den vorher angeführten Resultaten Kenntniss erhalten hatte, die früher erwähnten Substanzen vom spectroskopischen Standpunkte zu untersuchen. Gemeinschaftlich arbeitend, beobachteten wir, dass das directe Spectrum der Drummond'schen Lampe auf die mit Malven- oder Cassistinctur sensibilisirte Platte in dem ganzen mittleren Grün gänzlich wirkungslos ist, dass hingegen die rothen und violetten Enden sehr wirksam sind. Beim Safflorroth ist hingegen dieser mittlere Theil der wirksamste. Beim Chlorophyll findet in der ganzen Ausdehnung des sichtbaren Spectrums und selbst über dasselbe eine Einwirkung statt, doch lassen sich mehrere Maxima und Minima deutlich wahrnehmen."

Die Vorlage dieser Mittheilung begleitete Edm. Becquerel mit einigen Bemerkungen, die dahin gehen, dass bereits erkannt wurde, wie durch Einverleibung von verschiedenen Farbstoffen in das bromirte oder jodirte Collodion, die Ausdehnung der Zone, die im Lichtspectrum einen Eindruck erhält, geändert wird und dass die empfindliche Schicht unmittelbar Eindrücke von den rothen, gelben und grünen Strahlen erhalten kann nach der Beschaffenheit des Farbstoffes. Becquerel verweist auf Vogel's Versuche mit Corallin und Anilingrün und auf seine eigenen Untersuchungen mit Chlorophyll (Compt. rendus. Bd. 79, S. 185; Bull. de la soc. franç. de Phot. Bd. 20, S. 233). Die letztgenannte Substanz, dem bromirten und selbst dem jodirten Collodion zugesetzt, verschaffte Becquerel selbst eine Einwirkung des wenigst brechbaren Theiles des Sonnenspectrums vom Ende *A* des Roth mit der bemerkenswerthen Eigenthümlichkeit, die in der im Jahre 1875 der Akademie vorgelegten Abhandlung angedeutet wurde, dass vier Maxima der Einwirkung im Roth, Orange und Gelb vorhanden sind, die den Absorptionsstreifen einer Lösung des Chlorophylls entsprechen, wenn letztere in die Bahn eines Sonnenlichtstrahles eingesetzt wird, welcher durch ein Spectroskop analysirt wird. Becquerel hat sich besonders dem Studium der Einwirkungen gewidmet, welche das Chlorophyll in Gegenwart des Bromsilbers hervorbringt, denn die genaue Uebereinstimmung der wirksamen Partien des Spectrums auf die durch Chlorophyll gefärbten empfindlichen Substanzen mit den Absorptionsstreifen, welche dasselbe hervorbringt, scheint zu zeigen, dass der Farbstoff, welcher, wenn auch in sehr dünner Schicht, der empfindlichen Substanz anhaftet, mit letzterer einen Körper bildet und ihm die specielle Wirksamkeit mittheilt, welche er selbst auf das Licht ausübt; die empfindliche Verbindung scheint also die absorbirenden Eigenschaften des Farbstoffes, der an ihr haftet, zu gewinnen, eine wichtige Thatsache, deren Folgen unter verschiedenen Verhältnissen nachgewiesen wurden. Andererseits ermöglichen diese Wirkungen die Herstellung von Bildern des Sonnenspectrums mit den feinsten Linien vom Roth bis über das Violett, aber man kommt wohl nicht über das Roth hinaus.

Im Jahre 1884 gab H. W. Vogel in den „Photographischen Mittheilungen" nach seinen eigenen Versuchen Vorschriften, wie man mit Bromcollodion und Eosin bedeutende Empfindlichkeit für Gelb und Grün erreichen könne, so dass sich auf diese Weise orthochromatische Photographien von Gemälden etc. herstellen lassen.

„Nach dem von mir zuerst nachgewiesenen Princip“, schreibt Vogel, „kann man diese Empfindlichkeit für Grün, Gelb und Roth steigern durch Zusatz von Stoffen, welche diese Strahlen absorbiren. Die grosse Mehrzahl dieser Stoffe wirkt am besten auf Collodion-Trockenplatten, verhältnissmässig nur wenige eignen sich für das nasse Verfahren. Hierher gehören die unter dem Namen Eosin bekannten Farbstoffe. Im Handel existiren namentlich zwei Nummern von Eosin: das Eosin Gelbstich und Eosin Blaustich, ausserdem methylirte, chlorirte und nitrirte Producte, die ich sämmtlich untersucht habe.“

„Ausser diesen Stoffen hat sich Cyanosin als ein für nasse Platten sehr wirksamer Gelbsensibilisator ergeben. Derselbe ist sogar den Eosinen dadurch überlegen, dass sein Absorptionsstreifen mehr nach Roth des Spectrums hin liegt, und infolge dessen nicht nur eine Gelbgrünempfindlichkeit (wie bei Eosin) sondern auch eine Orangeempfindlichkeit veranlasst wird. Probirt man diese Farbstoffe auf Gelatine- resp. Collodion-Trockenplatten, so bemerkt man bald, dass erstere für Spectrumgelb höchstens doppelt so empfindlich als für Spectrumblau gemacht werden können. Dieses würde praktisch wenig Vortheile ergeben, denn das Gelb der Pigmente ist im Vergleich zu dem Spectrumgelb so dunkel (siehe Band I dieses Werkes), dass die Gelbempfindlichkeit die Blauempfindlichkeit fünfundzwanzig mal übertreffen muss, um das Pigmentgelb wirklich heller als das Blau wiedergeben zu können. Viel günstigere Resultate ergeben die Collodionplatten. Schon bei den ersten Versuchen gelang es mir, solche Platten herzustellen, die für Gelb acht bis zehn mal empfindlicher waren als für Blau. Es ist daher wohl gerechtfertigt, dass ich bei Verfolgung dieses interessanten Problems (Aufnahme farbiger Körper in den richtigen Tonverhältnissen) mich zunächst dem Collodionverfahren zuwandte.“

„Die Wirkung der Farbstoffe hängt nun aber sehr wesentlich von der Zusammensetzung des Collodions ab. Setzt man gewöhnlichem Jodcollodion etwa 5 Procent einer Lösung Eosin oder Cyanosin 1:400 zu, so merkt man bei gewöhnlichen Aufnahmen von einer Gelbempfindlichkeit nur wenig. Ich machte deshalb Versuche mit Jodcollodion verschiedenen Bromgehalts und diese ergaben, dass die Gelbempfindlichkeit um so höher steigt, je reicher das Collodion an Bromsalz ist. Dieser Versuch führte von selbst zur Anwendung eines Bromcollodions. Es zeigte sich aber, dass ein geringer Jodgehalt günstig auf dessen Gesammt-Empfindlichkeit wirkt. Ist das Silberbad bereits durch längeren Gebrauch jodsilberhaltig geworden, so schlägt sich in der Platte von selbst eine genügende Menge Jodsilber nieder, so dass man reines Bromcollodion anwenden kann, bei frischen, jodsilberarmen Silberbädern ist es gut, 5 Procent reines Jodcollodion zuzusetzen.“

„Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Empfindlichkeit der im jodsilberhaltigen Bade präparirten eosinhaltigen Bromcollodionplatten für weisses Licht drei mal geringer ist, als die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Porträtcollodions.“

Recepte von Prof. H. W. Vogel.

1. Farbstofflösung.

„Als Farbstoff wird vorläufig, so lange noch nicht hinreichend reine anderweitige Farbstoffe im Handel sind, Eosin Gelbstich oder Eosin Blaustich empfohlen. Man löst davon $^1/_2$ g unter langem Schütteln in 160 ccm Alkohol von 95 Grad. Ungelöst Bleibendes lässt man absetzen und giesst dann die klare Lösung ab.“

2. Collodion.

„Man löst 2 g Bromcadmium in 30 ccm Alkohol, filtrirt und mischt einen Raumtheil des Filtrats mit 3 Raumtheilen neutralem Celloïdin-Collodion mit 2 Procent Wolle.

Für manchen Zweck ist eine dichtere Schicht vortheilhafter. Man erhält solche durch Auflösen von $2^1/_2$ g Bromcadmium in 30 ccm Alkohol, Filtriren und Mischen (in oben gedachtem Verhältniss) statt mit 2 bis $2^1/_2$ proc. Collodion. Solches Collodion giesst sich etwas schwerer und silbert langsamer. Zu 95 ccm des oben genannten Collodions 2 setzt man 5 ccm Eosinlösung 1 und schüttelt gut. Das Collodion bewahrt man am besten in gelben Flaschen auf und bringt es möglichst wenig ans Tageslicht. Vermehrung des Eosingehaltes hat keine Vermehrung der Gelbempfindlichkeit zur Folge, sondern mindert nur die Gesammtempfindlichkeit der Platte herab. Verminderung des Eosingehaltes vermindert die Gelbempfindlichkeit. Obige Verhältnisse sind durch vielfache Experimente mit verschiedenen Mischungen festgestellt."

Silberbad.

„Krystallisirtes Silbersalz 50 g, Wasser 500 ccm, Jodkaliumlösung (1:100) 13 ccm, Eisessig bis zur merklich sauren Reaction (meist genügen 6 Tropfen). Salpetersäure empfiehlt sich nicht zum Ansäuern, weil sie zu stark auf den Farbstoff wirkt. Es muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass Eosin durch Säure zerstört und in einen gelben Farbstoff, der die gewünschte Wirkung (Steigerung der Gelbempfindlichkeit) nicht mehr ausübt, verwandelt wird. Daher ist ein Ueberschuss von Säure zu vermeiden. Mit Rücksicht auf die Gefahr der Verunreinigung, der das Silberbad bei der Unreinheit der gegenwärtig im Handel existirenden Farbstoffe ausgesetzt ist, halte ich es nicht für gerathen, die Farben-Collodionplatten in demselben Bade zu silbern, in welchem man Porträtplatten resp. andere Reproductionsplatten fertigt. Ich bediene mich, um nicht zu viel Bad zu verbrauchen, der horizontalen Schalen, nicht der Cuvetten."

Entwickler, Verstärker, Fixage.

Als solche können die bereits bekannten, im gewöhnlichen nassen Verfahren gebräuchlichen Lösungen dienen. Die Platten behandelt man ebenso wie gewöhnliche nasse Platten und es ist ein Vortheil des Verfahrens, dass es keinerlei operative Aenderungen nöthig macht. Wer das gewöhnliche nasse Verfahren kennt, kann sofort mit dem Farbencollodion arbeiten. Pyroverstärker, Sublimatverstärker, Uran- und Bleiverstärker lassen sich auf diesem ebenso gut, als auf gewöhnlichem Collodion anwenden.

Operationsmanier.

„Die Platten werden am besten gelatinirt[1]). Das Ueberziehen mit Collodion erfolgt wie gewöhnlich, das Silbern dauert jedoch viel länger, da die Bildung des Bromsilbers sehr langsam erfolgt. Es dauert mindestens 5 Minuten. In stärkeren Silberbädern geht es rascher. Vor Beginn der Arbeit ist das Bad auf seine saure Reaction mit Lackmus zu prüfen und eventuell Eisessig zuzusetzen. In Bezug auf Beleuchtung der Dunkelkammer braucht man nicht übermässig ängstlich zu sein. Ich empfehle orangefarbene Lampencylinder. Eosin selbst macht das Collodion nur wenig rothempfindlich. Hält man die Platte möglichst beschattet, so kann auch gelbes Licht zur Erleuchtung der Dunkelkammer dienen. Ich

---

1) Man löst 1 g Gelatine in 300 g warmem Wasser, filtrirt und setzt nach dem Erkalten 6 ccm filtrirte, kalt bereitete Chromalaunlösung 1:50 zu. Die Platten werden gut gesäuert, gewaschen, in eine Schale mit destillirtem Wasser gelegt und dann zweimal mit der Gelatinelösung übergossen. Der erste Aufguss dient zur Verdrängung des Wassers. Der Ablauf wird nicht gesammelt. Man operirt am besten in einem nicht zu kalten Raume.



pflege die Platte, wenn ich sie dem freien gelben Lichte aussetzen muss, möglichst so zu halten, dass sie die Kante dem Lichte zukehrt; dann ist eine Gefahr nicht zu befürchten."

Exposition.

„Wie schon oben erwähnt, ist die Empfindlichkeit der Eosin-Bromplatten etwa $^1/_3$ der Empfindlichkeit gewöhnlicher Jod-Collodionplatten. Danach kann man die Expositionszeit abmessen. Will man aber die Wirkung des Blau noch stärker herabmindern, so muss man zu gelben Scheiben greifen. Bei der Wahl derselben ist Vorsicht nöthig."

„Nur durch Spiegelgläser erhält man tadellos scharfe Bilder. Sehr wichtig ist nun die richtige Nüance der gelben Spiegelscheiben. Zu dunkle verlängern die Exposition bedeutend, zu helle mindern das Blau zu wenig herab. Nun ist aber keineswegs gesagt, dass jedes Bild durch gelbe Spiegel aufgenommen werden müsse. Es gibt in der That Bilder, welche sich frei aufgenommen am günstigsten photographiren. Wer mit farbigen Bildern viel umgeht, wird es einem Bilde bald ansehen lernen, ob es frei oder mit gelber Scheibe aufzunehmen ist. Eventuell orientiren hier einige Versuche. Stets ist aber zu bemerken, dass die gelbe Spiegeltafel die Expositionszeit verlängert (oft um das Dreifache), da selbst die besten gelben Tafeln nicht bloss blaues, sondern auch theilweise gelbes Licht verschlucken. Ich pflege bei Aufnahmen mit Farben-Collodion mich des Aplanats zu bedienen, der selbst bei voller Oeffnung ein hinreichend scharf ausgearbeitetes Bild aufzunehmen gestattet. Bei langen Expositionen empfiehlt sich eine Cassette, welche das Vorsetzen einer Spiegelscheibe (hier kann eventuell gleich eine gelbe genommen werden) vor der Platte gestattet, um deren Eintrocknen zu verhüten."

Das zweite Silberbad.

„Die Platten würden nach der Exposition wie jede andere nasse entwickelt werden können, wenn nicht durch die in den meisten Farbstoffen steckenden Unreinheiten das Bad stark afficirt würde und infolge dessen die sogenannten organischen Badefehler sich nach der Silberung einiger Platten bemerklich machten. Diese bestehen theils in sichelförmigen Streifen, die vom Rande nach der Mitte zulaufen. Letztere stören oft mehr als erstere; sie sind allerdings zu vermeiden oder doch zu vermindern durch tüchtiges Bewegen der Platte im Bade. Ist aber das Bad sehr stark durch organische Stoffe afficirt, so bleibt als Hilfsmittel, um die Wirkungen solcher Verunreinigungen zu vermeiden, nur das zweite Bad übrig, das man Entwickelungsbad nennen kann. Man taucht die Platte nach dem Belichten, vor dem Entwickeln in folgendes Bad: Silbersalz 50 g, Wasser 500 g, Salpetersäure (1,22 specifisches Gewicht) 4 bis 8 Tropfen. Hierin wird die Platte tüchtig zwei Minuten bewegt, das anhängende verunreinigte Silber wird dadurch herabgespült, das Eosin durch die Gegenwart der starken Salpetersäure zersetzt. Nachher kann die Entwickelung ohne Gefahr der oben erwähnten Fehler vorgenommen werden. Mit der Zeit wird natürlich das Entwickelungsbad verunreinigt, dann nimmt man es als Sensibilisirungsbad, nachdem man es neutralisirt und durch Eisessig wieder angesäuert hat. Auch bei diesem Bade muss man vor dem Arbeiten die saure Reaction mit Lackmuspapier prüfen."

Die Entwickelung.

„Die Platten werden in der Regel mit dem gewöhnlichen Eisenentwickler für den nassen Process entwickelt; aber mit gleichem Erfolge lässt sich der alkalische Entwickler anwenden und hat dieser sogar den Vortheil, bei organischen Ver-

unreinigungen weniger Flecke zu zeigen, als der saure. Zur alkalischen Entwickelung wendet man nur ein Silberbad an. Man wäscht die exponirte Platte erst mit destillirtem Wasser, dann unter dem Hahn, circa 5 Minuten, dann wieder mit destillirtem Wasser, dann entwickelt man sie, am besten in Schale, mit folgender Lösung: 2 ccm kohlensaure Ammonlösung 1:6, $^1/_2$ ccm Bromkaliumlösung 1:4, 1 ccm Pyrogalluslösung (alkoholisch) 1:10, 30 ccm Wasser. Bei zu kurzer Exposition kann man die Menge des kohlensauren Ammons (dasselbe muss frisch im glasigen Zustande gelöst sein) vermehren."

Vorsichtsmassregeln.

1. Zu dem Silberbade No. 1 (Sensibilisirungsbad) sind 2 bis 3 Proc. Alkohol zuzusetzen; dadurch vermeidet man die sichelförmigen Streifen, die entstehen, weil Farbencollodion das Silberbad stärker abstösst, als gewöhnliches Collodion.

2. Belichtet man ohne gelbe Scheibe, so genügt für Farben-Collodion meist die doppelte Expositionszeit von gewöhnlichem Jodcollodion.

3. Beim Belichten durch helle gelbe Scheibe ist etwa die fünffache Expositionszeit von nassem Jodcollodion nöthig.

4. Da Eosin alkalisch ist und die Silberbäder neutralisirt, da ferner leicht durch dasselbe störende organische Substanzen in das Bad gelangen, so ist vor jeder Arbeit Prüfung beider Bäder nöthig: Man versetzt sie mit einem Tropfen übermangansaurer Kalilösung 1:100; verschwindet die Rosafarbe desselben sogleich, so setzt man noch einen zweiten Tropfen hinzu, eventuell einen dritten, bis die Rosafarbe eine Minute stehen bleibt."

„Dann prüft man mit Lackmus und säuert eventuell an, entweder mit Eisessig (Bad 1) oder mit Salpetersäure (Bad 2). In Bezug auf das zweite Bad ist noch zu bemerken, dass dasselbe denselben Jodkaliumzusatz erhält, wie das erste."

„Meinen Schülern, die bereits mit dem Farbenprocess technisch arbeiten, passirte es, dass sie oft dicke Schleier erhielten und ganz eigenthümliche Körner mit Kometenschweifen, die geradezu erschreckend wirkten. Mit 3 Tropfen übermangansaurem Kali und ein paar Tropfen Säure war dem Fehler bei frischen Bädern binnen wenigen Minuten abgeholfen und wurden dann tadellos reine Platten erzielt."

Die Restauration der Silberbäder.

„Durch die Farbstoffe gelangen organische Verunreinigungen in die Silberbäder, welche schwerer entfernbar sind, als diejenigen, mit welchen man sonst in der Photographie zu kämpfen hat. Um sie unschädlich zu machen, genügt schliesslich kalte Behandlung mit übermangansaurem Kali nicht mehr. Man muss die Bäder in einer Kochporzellanschale zum Sieden erhitzen und dann übermangansaure Kalilösung 1:50 hinzutröpfeln."

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

DAS ORTHOCHROMATISCHE NASSE COLLODION-VERFAHREN MITTELS SILBERBÄDERN.

Das orthochromatische nasse Verfahren mittels Silberbädern, wie es von Ducos und H. W. Vogel ausgebildet wurde (s. Seite 445) besitzt nur den zehnten oder zwanzigsten Theil der Empfindlichkeit von orthochromatischer Collodionemulsion, so zwar, dass man damit nur bei sehr hellem Lichte arbeiten kann. Es gibt allerdings vortreffliche Resultate und wird gegenwärtig noch von grossen Reproductionsanstalten, wie Hanfstängl in München und Braun in Dornach angewendet, obschon in der photographischen Praxis sonst das Emulsionsverfahren weitaus mehr verbreitet ist. Die Belichtung variirt bei Oelbildern zwischen einigen Minuten bis eine Viertelstunde und darüber.

Dieses Verfahren gibt ohne Gelbscheibe farbentonrichtige Bilder und ist insbesondere bei Aufnahmen von Gemälden in directem Sonnenlichte (auf der Drehscheibe) verwendbar.

Eder beschrieb das Verfahren in der nachfolgenden Art, indem er sich den von Ducos gegebenen Vorschriften nähert (Phot. Corresp. 1888).

Eosincollodion. Man löst 0,6 g Eosin (Gelbstich) und 12 g Bromcadmium in 140 ccm Alkohol (von 40 Grad), filtrirt und mischt 70 ccm von dieser Flüssigkeit mit 100 ccm 2procentigem Rohcollodion. Die Glasplatten werden am Rande mit Kautschuklösung überzogen und das Collodion aufgegossen. Es ist empfehlenswerth, nach dem Erstarren der ersten Schicht nochmals eine Schicht Collodion aufzutragen, wobei man auf der entgegengesetzten Ecke aufgiesst.

Nach dem Erstarren der Schicht wird in einem starken Silberbade gesilbert.

Erstes Silberbad. 100 g Silbernitrat, 500 ccm Wasser, 2 bis 3 Tropfen concentrirte Salpetersäure. Darin bleiben die Platten 5 bis 7 Minuten.

Hierauf taucht man sie unmittelbar in ein zweites Silberbad, bestehend aus 10 g Silbernitrat und 500 ccm Wasser, worin die Platte 1 bis 2 Minuten bleibt. Das unreine erste Bad wird dadurch abgespült und das schwache Bad verhindert das Trocknen und Auskrystallisiren des Silbernitrates bei längeren Expositionen.

Die Belichtung ist ungefähr 5 bis 8 mal länger als beim gewöhnlichen alten, nassen Jodcollodion-Verfahren mit Eisenvitriol-Entwickler.

Entwickelung. Als Entwickler dient eine starke Eisenvitriol-Lösung, nämlich 10 g Eisenvitriol, 100 ccm Wasser und 2 bis 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure.

Das Bild erscheint sehr rasch und man muss die Entwickelung sorgfältig überwachen.

Man fixirt mit Fixirnatron, wonach das anfangs flau aussehende Bild klar und brillant zum Vorschein kommt.

Die in der Schicht bleibende rothe Färbung kann mit schwachem Alkohol und Abspülen mit Wasser extrahirt werden.

Als Verstärker kann die bekannte Mischung von Pyro + Citronensäure + Silbernitrat dienen.

Als Abschwächer: Ferridcyankalium mit Fixirnatron oder Quecksilberchlorid mit Cyankalium (s. S. 277).

ACHTUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

WIRKUNG DER WICHTIGSTEN FARBENSENSIBILISATOREN AUF BROMSILBERCOLLODION.

Nicht alle Farbstoffe wirken in gleichem Grade auf Bromsilber sensibilisirend ein, sondern manche wirken stärker, andere schwächer, viele aber gar nicht, wie bereits an mehreren Stellen dieses Werkes auseinandergesetzt wurde.

Es sollen hier die wichtigsten Farbensensibilisatoren, welche für die orthochromatische Photographie mit Bromsilber-Collodion in Betracht kommen, besprochen werden.

Eosinfarben.

Eosin (Tetrabromfluoresceïnnatrium) wirkt auf eine Bromsilber-Collodionemulsion, welche mit überschüssigem löslichen Bromid hergestellt wurde, wenig oder nicht sensibilisirend, während bei Gegenwart von geringen Spuren von Silbernitrat sofort eine enorme Steigerung der Empfindlichkeit für Gelbgrün (zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E; Maximum bei $E\ ^1/_2\ D$) eintritt. In der mit Bromidüberschuss hergestellten Emulsion wirkt Eosin in hohem Grade schleierwidrig und die Emulsionen arbeiten nach diesem Zusatze brillanter und klarer, ohne dass sie sogen. „orthochromatische" Eigenschaften zeigen würden; man kann sie deshalb bei hellrothem Lichte verarbeiten. Nach Hübl's Untersuchungen[1]) vermag Eosin das mit überschüssigem Bromid gefällte und gewaschene Bromsilber überhaupt nicht zu färben, sondern der Farbstoff lässt sich mit Alkohol oder Wasser wieder abspülen. Das mit Silbernitratüberschuss hergestellte und gewaschene Bromsilber aber wird von Eosin roth gefärbt; Bromkaliumlösung entfärbt es aber sofort. Eosinsilber-Lösung färbt beide Arten von Bromsilber und sensibilisirt sie für Gelbgrün, und zwar kräftiger als Eosin allein.

1) Eder's Jahrbuch für Photographie für 1894. S. 189.

Aehnlich wie Eosin verhalten sich die anderen eosinähnlichen Farben, d. h. die vom Fluoresceïn abstammenden Farbstoffe, z. B. Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnnatrium), Phloxin, Rose bengal etc. Unreine Farbstoffe zeigen eine mangelhafte Wirkung. Deshalb empfiehlt es sich, nach Hübl's Vorgang, das Eosin in der 30fachen Menge heissen Wassers zu lösen, Filtriren, mit verdünnter Schwefelsäure den Farbstoff (aus Eosin fällt Tetrabromfluoresceïn, aus Erythrosin: Tetrajodfluoresceïn u. s. w.) zu fällen, abfiltriren, waschen und trocknen. Man löst den Farbstoff in Alkohol und kann ihn in vielen Fällen an Stelle der eigentlichen Eosinfarben (der Alkalisalze) gebrauchen. Sobald man reines krystallisirtes Eosin verwendet, sind weitere Reinigungsprocesse überflüssig.

Eosin ist der beliebteste Sensibilisator bei der Herstellung orthochromatischer Collodionemulsion.

Ueber die Wirkungsweise der Eosinfarben stellte Dr. Jonas an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in Wien Versuche an (Phot. Corresp. 1891. S. 372), welche wir im Folgenden wiedergeben:

Färbung der Emulsion.

Die Rohemulsion (s. S. 418) wurde mit verschiedenen Farbstoff-Silbersalzen in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung versetzt und sowohl sensitometrisch als auch spektroskopisch geprüft. Je 100 ccm Emulsion wurden mit 17 mg Silbernitrat und der diesem Silbergehalt äquivalenten Menge Farbstoff, sowie einer gewissen Menge pikrinsaurem Ammoniak und Glycerin versetzt. Es wurden zu diesem Zwecke folgende Vorrathslösungen hergestellt.

1. Silberlösung.

3,4 g krystallisirtes Silbernitrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniak (specifisches Gewicht 0,91) in Silberoxydammoniak verwandelt und das Volumen durch Zusatz von 95 Proc. Alkohol auf 200 ccm gebracht.

2. Farbstofflösungen[1]).

Die versuchten Eosinfarbstoffe wurden in Form ihrer Natronsalze in chemisch reinem Zustande, und zwar $^1/_{100}$ Molecul derselben in Grammen ausgedrückt, in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und das Volumen der Lösungen durch Zusatz von 95 Proc. Alkohol auf 1 Liter Flüssigkeit gebracht.

Von den verschiedenen Farbstoffen wurden folgende Mengen angewendet:

	Chemische Formel	Moleculargewicht	Angewendete Menge pro 1 Liter Lösung
1. Eosin	$C_{20}H_6O_5Na_2Br_4$	692	6,92 g
2. Phloxin	$C_{20}H_4O_5Na_2Br_4Cl_2$	761	7,61 „
3. Erythrosin	$C_{20}H_4O_5Na_2J_4$	880	8,80 „
4. Rose-Bengale . . .	$C_{20}H_4O_5Na_2J_4Cl_2$	949	9,49 „

1) Die Farbstoffe stammten aus der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (entnommen den Sammlungen der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie).

3. Lösung von pikrinsaurem Ammon.

3 g Pikrinsäure wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit wässerigem Ammoniak ($d = 0{,}91$) genau neutralisirt und das Volumen der Lösung mit 95 procentigem Alkohol auf 300 ccm gebracht. Je 50 ccm der Farbstofflösungen, enthaltend $^1/_{2000}$ Molecul Farbstoff[1]), wurden mit 30 ccm von Lösung 3, sowie mit 10 ccm der Silberlösung 2, enthaltend $^1/_{1000}$ Molecul Silbernitrat, versetzt, der bei Erythrosin und Rose-Bengale entstehende Niederschlag durch Zusatz von möglichst wenig alkoholischem Ammoniak[2]) wieder in Lösung gebracht, dann zu jeder Lösung 40 ccm chemisch reines Glycerin hinzugefügt und das Volumen der verschiedenen Lösungen durch Zusatz von Alkohol auf 100 ccm gebracht. Je 1 ccm dieser Lösungen wurde mit je 10 ccm Rohemulsion direct vor dem Gebrauche gemischt und die gefärbten Emulsionen nach dem Filtriren durch einen Wattebausch sofort verwendet. Die mit Cyanin gefärbte Emulsion wurde in folgender Weise hergestellt: 0,3 g Cyanin wurden in 50 ccm Wasser gelöst und 100 ccm Rohemulsion mit 10 ccm dieser Lösung und 1 ccm chemisch reinem Glycerin versetzt.

Die Cyan-Erythrosin-Emulsion wurde durch Mischen von gleichen Theilen Cyanin und Erythrosin-Emulsion hergestellt. Die begossenen Platten wurden nach dem Verdampfen des Aethers und Alkohols in feuchtem Zustande belichtet und vor dem Entwickeln unter einem Wasserstrahle bis zum Verschwinden der sogenanten Fettstreifen gewaschen.

Spectrophotographische Versuche.

Um die Farbenempfindlichkeit der vorhin genannten Emulsionen gegenüber dem Sonnenspectrum zu prüfen, stellten Eder und Dr. Jonas einige Versuche mit dem Glasspectrographen an[3]).

Zuerst wurde die ungefärbte Collodionemulsion versucht und die gewöhnliche Empfindlichkeitscurve gefunden (s. Eder's Handbuch, Bd. I, S. 242). Durch Zusatz der Silberverbindungen der Eosinfarbstoffe wird die Entstehung eines gewaltigen Maximums zwischen E und D im Grün und Gelb verursacht, welches viel bedeutender ist als das Maximum im Blau. Die relativ grösste Empfindlichkeit im Gelbgrün geben Eosin und Erythrosin; im Verhalten beider ist wenig Unterschied zu bemerken, ausser dass das Sensibilisirungsmaximum des letzteren etwas weiter gegen das weniger brechbare Ende gelegen ist (analog dem Verhalten bei Bromsilbergelatine-Erythrosinplatten).

Bei Phloxin und noch auffallender bei Rose-Bengale liegt das Maximum der Sensibilisirung noch etwas weiter gegen Orange, jedoch ist die Gesammtempfindlichkeit der damit gefärbten Emulsion geringer und ebenso die relative Grünempfindlichkeit. Deshalb wurde schliesslich das gewöhnliche Eosin oder Erythrosin gewählt, da diese am leichtesten in chemisch reinem Zustande zu beschaffen sind. Das Spectrum des Eosincollodions ist allerdings nicht identisch mit demjenigen der Albert'schen Emulsion, indem die letztere ausser dem starken Maximum im Grün und Gelbgrün (zwischen E und D, welches allen Eosinfarben zukommt) noch ein schwaches Sensibilisirungsmaximum bei $D\ ^1/_4\ C$ zeigt. Sonst ist der allgemeine Charakter der Sensi-

1) Das Moleculargewicht des Farbstoffes wurde in Grammen ausgedrückt, d. i. Eosin-Moleculargewicht: 692, und davon $^{692}/_{2000}$ g genommen.

2) D. i. absoluter Alkohol, welcher mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist.

3) Es wurde der grosse Steinheil'sche Spectrograph mit drei Glasprismen benutzt, welcher in Eder's „Ausführlichem Handbuche der Photographie. 1891". Bd. I, Erste Hälfte, Seite 214, beschrieben ist.

bilisirung und das Verhalten der Emulsion bei der Photographie von Farbentafeln sehr ähnlich.

Der Zusatz von pikrinsaurem Ammon drückt in sehr bemerklicher Weise die Empfindlichkeit der Eosinemulsion gegen Blau und Violett herab. Das Spectrum auf einer mit Eosinsilber und pikrinsaurem Ammon versetzten Bromsilber-Collodionemulsion zeigt eine schwache Wirkung im Violett und Blau, an welche sich ohne auffällige Unterbrechung das gewaltige Maximum der Sensibilisirung im Grün und Gelb anschliesst. Bei sehr kurzer Belichtung im Spectrographen erscheint nur das letztere Maximum.

Cyanin macht die Emulsion empfindlich für Orange; eine schwache Wirkung erstreckt sich durch Roth ins Infraroth.

Eosinsilber und Cyanin geben zwei Sensibilisirungsmaxima, jedoch enstehen leicht Flecken in der Schicht, und die Gesammtempfindlichkeit leidet, so dass diese Mischung sich als Sensibilisator für die Reproduction farbiger Objecte vorläufig nicht bewährt hat. Dagegen leisten Eosin, sowie Erythrosin nebst pikrinsaurem Ammon vortreffliche Dienste.

Sensitometerproben
mit Warnerke's Sensitometer und der Amylacetat-Lampe von Hefner-Alteneck als Lichtquelle.

	Farbstoffe	Distanz	Belichtungszeit	Grad Warnerke	Relative Empfindlichkeit
Nasses Collodionverfahren . . .	—	25 cm	1 Min.	9	1
Silberoxydammoniak-Bromsilber-Collodionemulsion . .	—	25 cm	"	5	$^1/_3$
desgl.	Eosinsilber	1 m	"	17	150
desgl.	mit Silberüberschuss	1 m	"	20—21	350—400
desgl.	Erythrosinsilber	1 m	"	14—15	70—90
desgl.	mit Silberüberschuss	1 m	"	21	400
desgl.	Phloxinsilber	1 m	"	17	150
desgl.	Rose-Bengale-Silber	1 m	"	15	90
desgl.	Cyanin-Erythrosinsilber	1 m	"	12—13	40—50
desgl.	Cyanin	25 cm	"	16[1])	7
Silberoxydammoniak-Bromsilber-Collodionemulsion, gebadet in 3procentiger Tanninlösung. .	—	25 cm	"	8	$^7/_9$
Collodionemulsion v. Dr. E. Albert	—	25 cm	"	9	1
desgl.	Farbstoff P von Dr. E. Albert	1 m	"	20—21	350—400

1) Sehr flau.

Wirkung von überschüssigem Silberoxydammoniak in der gefärbten Collodionemulsion.

Es ist bekannt, dass durch Zusatz von Silbernitrat zur gefärbten Emulsion die Empfindlichkeit derselben gesteigert werden kann[1]; es fragte sich nur, bis zu welcher Grenze man mit dem Silberüberschuss bei der vorhin beschriebenen Emulsion gehen konnte, ohne dass Schleierbildung zu befürchten war. Es wurden zu diesem Zwecke 100 ccm mit Eosinsilber nach oben angegebener Weise gefärbte Emulsion successive mit 17, 34, 51, 68 und 85 mg Silbernitrat (gelöst in heissem Alkohol) versetzt und durch Sensitometerproben, sowie durch Aufnahmen in der Camera die Wirkung controllirt. Es zeigte sich nun, dass mit der Menge des überschüssigen Silbers sowohl die Empfindlichkeit, als auch die Dichte des Silberniederschlages gestiegen war. Bei 85 mg Silbernitratüberschuss pro 100 ccm Eosinsilber-Emulsion war die Empfindlichkeit um das Drei- bis Vierfache gesteigert worden, jedoch trat ein geringer Schleier auf. Mit 51 mg Silberüberschuss betrug die Empfindlichkeitssteigerung immer noch das Doppelte der mit Eosinsilber allein gefärbten Emulsion und die Platten waren vollständig klar, auch war die Deckung eine gute (Dr. Jonas a. a. O.).

Verwendet man an Stelle des Eosins die mehr bläulich-rothen Rose-Bengale-Farbstoffe, so wird die Empfindlichkeit für Orangeroth eine grössere, jedoch ist die Gesammtempfindlichkeit einer derartigen Emulsion nicht mehr so günstig, wie bei Anwendung des ersteren. Immerhin sind derartige Sensibilisatoren mitunter von Werth.

Am besten von den Rose-Bengale-Sorten eignet sich Tetrajod-dichlorfluoresceïnnatrium (aus der badischen Anilin- und Sodafabrik), welches als Sensibilisator bis Orangegelb (über die Fraunhofer'sche Linie D hinaus) sensibilisirt; es bringt das Gelb am hellsten, Grün tritt zurück und auch der Zinnober wird hell wiedergegeben. Es eignet sich dieser Farbstoff gut zur orthochromatischen Collodionemulsion (Hübl, Phot. Corresp. 1893. S. 216).

Rhodamin-Farbstoffe, welche Verwandte der Eosinfarben sind, sensibilisiren ähnlich, wie Eosin oder Rose-Bengale, je nach der Nuance der Farben; je blaustichiger diese rothen Farbstoffe sind, desto weiter liegt das Sensibilisirungsmaximum gegen Orangeroth und erstreckt sich bei den blaustichigsten dieser Farben (welche Eder und Valenta in der Phot. Corresp. 1894 näher beschrieben haben) bis gegen C. Die Rhodamine wirken im Allgemeinen schwächer als die Eosine. Das Rhodamin 3B ist ein guter Zusatz, nebst Eosin, zum Bromsilber-Collodion für das Emulsions-Badeverfahren, weil es die Empfindlichkeit für Orangeroth gegenüber dem Eosin hebt, ohne die Gesammtempfindlichkeit merklich zu schädigen. Man kann beiläufig 20 ccm einer alkoholischen Lösung von Rhodamin (1:150) auf 1 Liter Emulsion zusetzen; die Wirkung tritt auch bei Abwesenheit von Silbernitrat ein.

---

1) S. Eder, Photogr. Corresp. 1889. S. 108.

Fluoresceïn ist gelber Farbstoff mit grüner Fluorescenz, welcher die Halogenverbindungen des Silbers roth färbt und sie für Grün sensibilisirt (Maximum nächst der Fraunhofer'schen Linie *E* bis *b*). Besonders günstig wirkt Fluoresceïnsilber, sei es in Form von Lösung oder (was bequemer ist) in Form eines Zusatzes des reinen Farbstoffes und nachheriges Baden in Silbernitratlösung.

Acridingelb, ein von Eder und Valenta gefundener Sensibilisator, sensibilisirt gleichfalls das Bromsilbercollodion für Grün, indem es ähnlich wie Fluoresceïn wirkt.

Cyanin (Chinolinblau) ist ein blauer Farbstoff, welcher sich mit Säuren entfärbt, mit Alkalien aber wieder blau färbt.

Das käufliche Cyanin ist ein Jodderivat des Chinolins. Die auf Seite 418 angegebene Emulsion erhält durch Zusatz von Cyanin eine hohe Empfindlichkeit von Orangeroth bis Gelb. Besser, weil reine Schichten gebend, ist das Chlorcyanin, welches durch Uebergiessen von gepulvertem Cyanin mit concentrirter Salzsäure und Eindampfen in einer Porcellanschale über dem Wasserbade zur Trockniss (wobei Jodwasserstoff entweicht und Chlorwasserstoff an dessen Stelle tritt) erhalten wird. Der Rückstand wird in wenig heissem Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt (um Spuren von Salzsäure zu neutralisiren) und nochmals zur Trockniss eingedampft. Man löst es dann in der bekannten Menge Alkohol (1:500) und bewahrt die Flüssigkeit im Dunkeln auf. Die Verwendung dieses Chlorcyanins als Sensibilisator für Bromsilbergelatine war zuerst von Eder im Jahre 1891 empfohlen worden [1]) und war von Baron Hübl für Bromsilber-Collodion mit Erfolg verwendet worden [2]).

Bromsilber-Collodion, welches mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, dann gefällt und gewaschen wurde, färbt sich mit alkoholischer Cyaninlösung bläulich und die Emulsion erhält eine hohe Empfindlichkeit für Orange bis Gelb (von der Fraunhofer'schen Linie *C* bis über *D*). Bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von Silbernitrat verschwindet die Orange-Empfindlichkeit (Hübl, Eder's Jahrbuch für 1894. S. 190). Günstiger als reine Bromsilber-Emulsion verhält sich Bromchlor-Emulsion, welche 10 bis 20 Procent Chlorsilber enthält. Das Cyanin bewirkt dann eine namhafte Sensibilisirung für Orange und Gelb, auch bei Abwesenheit von Silbernitrat, so dass diese Emulsion nicht nur die mit Silbernitratüberschuss hergestellte Emulsion ersetzt, sondern wegen der grösseren Haltbarkeit und Reinheit vortheilhafter ist; auf

1) Phot. Corresp. 1891. S. 311. — Eder's Jahrb. f. Photogr. 1895. S. 431.

2) Hübl, Collodionemulsion. 1894. S. 82.

diese Thatsache gründet Baron Hübl seine Methode zur Herstellung von Bromsilber-Cyanincollodion (Hübl, Die Collodionemulsion. 1894. S. 82).

Versetzt man eine mit Cyanin blau gefärbte Chlorbromsilber-Collodionemulsion mit einer Säure, so wird sie entfärbt und verliert die Farbenempfindlichkeit, so dass man die Platten bei hellrothem Lichte begiessen kann. Badet man solche Platten in alkalischen Substanzen (Soda, Ammoniak, Borax), so wird die blaue Farbe und damit die Orange-Empfindlichkeit wieder hergestellt. Darauf gründet Hübl eine Methode der Herstellung von Cyaninplatten (s. u.).

Chlorophyll, der grüne Farbstoff, welcher durch Ausziehen von grünen Pflanzenblättern mit Alkohol erhalten wird, jedoch ein Farbstoffgemenge ist, wurde schon seit vielen Jahren als Rothsensibilisator benutzt (s. S. 450). Es zeigt im Roth und Orange je einen, im Grün zwei Absorptionsstreifen, sowie Absorptionsband in Blau und Violett. Dementsprechend zeigen sich auch mehrere Sensibilisirungsstreifen (siehe Seite 451), wovon einer zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* im Roth, einer bei *D* $^1/_3$ *C* im Orangegelb, und zwei zwischen *D* und *E* liegen. Da Cyanin nur bis *C* im Orangeroth sensibilisirt, so erstreckt sich die sensibilisirende Wirkung für dunkles Roth bei Chlorophyll weiter gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums. Säuert man die Emulsion an, so tritt der Sensibilisirungsstreifen bei *B* bis *C* zurück und der Streifen im Grün (nächst *E*) gewinnt an Intensität, was mit der Farbenänderung angesäuerter Chlorophyll-Lösungen zusammenhängt. Alte Chlorophyll-Lösungen wirken ähnlich; man muss deshalb dieselben jeden Tag frisch herstellen. Aehnlich wie Cyanin wirkt das Chlorophyll auf Chlorbrom-Emulsionen, kräftiger sensibilisirend, als auf reine Bromemulsionen.

Man benutzt in der Regel Epheublätter (nach Ducos, s. S. 447) oder Immergrünblätter, Vinca minor (nach Ives).

Ausserdem liegen noch mehrfache ältere Untersuchungen über Wirkung von Farbstoffen auf Collodionplatten vor (siehe Nachstehendes).

Corallin, Aurin absorbirt in Lösung das gelbe und grüne Licht des Spectrums. Damit gefärbtes Bromsilber-Collodion zeigt sich im Indigo und Gelb (für welche Farbe sonst das Bromsilber äusserst unempfindlich ist) nahezu gleich empfindlich. Im Hellblau ist die Wirkung am schwächsten. Bromsilber ist nämlich für sich allein empfindlich für Blau und Grün. Der Farbstoffzusatz steigert die Empfindlichkeit an jenen Stellen, wo das Corallin einen Absorptionsstreifen zeigt. Die verschiedenen Corallinsorten des Handels verhalten sich aber sehr ungleich und erreichen nicht das Eosin.

Nach Carey Lea wird die Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Corallin gegen rothe Strahlen bedeutend gesteigert, gegen gelbe mässig, gegen grüne gar nicht. Dieselbe Substanz vermindert die Empfindlichkeit des Jodsilbers im Roth[1]). H. W. Vogel's

1) Jahrber. Chem. 1875. S. 147.

Versuche, nach welchen Corallin auf Jodsilber im selben Sinne, wie auf Bromsilber, sensibilisirend wirkt[1]), widerlegten diese Angaben. Den Chlorsilber-Trockenplatten ertheilt das Corallin die höchste Empfindlichkeit im Gelb bei der Linie *D* bis *G* und *C*. Diese sind dann im Allgemeinen lichtempfindlicher als reines Chlorsilber. Sie geben das Gelb am kräftigsten wieder, weniger das Roth und Grün; und noch schwächer das Blau. Mischungen von Chlor- und Bromsilber-Collodion geben bezüglich der Farbenempfindlichkeit ein Resultat, welches in der Mitte zwischen beiden steht. Solche Platten sind am empfindlichsten für Gelb (bei der Linie *D*), das zweite Maximum der Lichtwirkung liegt bei *G*; neben Gelb und Violett bringen die dazwischen liegenden Farben des Spectrums eine schwächere Wirkung hervor.

Corallinhaltiges Jod-Bromsilber empfängt als Trockenplatte die stärkste Wirkung bei *G*, fällt dann plötzlich, um gegen *F* wieder zuzunehmen. Es zeigt eine grössere Farbenempfindlichkeit für Dunkelblau als für Hellblau. Nass unter Silbernitrat exponirt ist das Maximum der Wirkung bei *F* und dann bei *G*; die stärkste Wirkung übt Blaugrün; Violett hat eine geringere Wirkung (H. W. Vogel, Becquerel).

Ducos du Hauron[2]) fand ebenfalls, dass Aurin (Orange-Corallin) die Empfindlichkeit des aus überschüssigem Silbernitrat gefällten Bromsilbers für Grün erhöht und wollte davon, für die Herstellung seiner zur indirecten Farbenphotographie dienenden Negative, Gebrauch machen.

Naphthalinroth steigert die Empfindlichkeit des etwas weniger Silbernitrat enthaltenden Bromsilbers für Gelb (bei der Linie *D* bis zu *C*), während es auch für Violett empfindlich ist. Nach Waterhouse[3]) wird Bromsilber-Collodion durch Naphthalinroth für Gelb empfindlicher, für Grün und Roth weniger empfindlich. Das Naphthalinroth reicht als Sensibilisator nicht entfernt an Eosinsilber heran, ebensowenig als das Anilinroth (Eder).

Fuchsinroth (Anilinroth) sensibilisirt Bromsilber für jene Farben des Spectrums, welche es absorbirt. Es macht das Bromsilber, welches auch nur eine Spur freies Silbernitrat enthält, gelbempfindlich. Dagegen vermindert es die Blauempfindlichkeit; wahrscheinlich, weil Anilinroth das Bromsilber für blaue Strahlen durchsichtiger und dadurch weniger empfindlich macht.

Wird Bromsilber mit einem Ueberschuss von Bromkalium präparirt, so zeigt sich keine sensibilisirende Wirkung des Farbstoffes. Diese tritt erst hervor, wenn der gefärbten Bromsilber-Collodionschicht ein reducirender oder brombindender Körper zugesetzt wird, z. B. Tannin, Morphin (d. i. ein chemischer Sensibilisator).

Beim Chlorsilber veranlasst Fuchsin nur eine schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen wird die Empfindlichkeit für das violette Licht sehr auffällig gesteigert; sie ist grösser als beim reinen Chlorsilber. Bei Gegenwart von Silbernitrat wird durch Fuchsin die Empfindlichkeit für Indigo und Blau bedeutend gesteigert[4]).

Aldehydgrün und Methylrosanilinpikrat steigern die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Gelbroth (bei *C* und *D*) und nebenbei für Blau. Aldehydgrün ist sowohl ein chemischer als optischer Sensibilisator, weil es Brom und Jod absorbirt

---

1) Carey Lea hatte seine Versuche mit gefärbten Gläsern gemacht, H. W. Vogel aber mit dem reinen Sonnenspectrum; beide Versuchsreihen sind somit nicht direct vergleichbar. Die Anwendung des reinen Spectrums ist jener der Gläser vorzuziehen.

2) Phot. Corresp. 1878. Bd. 15, S. 193.

3) Phot. Mitth. Bd. 12, S. 197.

4) H. W. Vogel, Phot. Corresp. Bd. 11, S. 202. Deutsche Chem. Gesellschaft. 1875. S. 95.

und für jene Strahlen optisch sensibilisirt. Es braucht also nicht wie Fuchsin die Gegenwart eines chemischen Sensibilisators, um dem Bromsilber Farbenempfindlichkeit zu verleihen. — Auf Jodsilber wirkt es ähnlich sensibilisirend, wie auf Bromsilber (H. W. Vogel, Becquerel[1]).

Eosin zeigt in seiner Lösung einen Absorptionsstreifen von E bis F. Der $AgBr$-Collodionemulsion zugesetzt, sensibilisirt es dieselbe für grüne Strahlen. Die Empfindlichkeit solcher Schichten ist für Grün und Gelb viel grösser als für Blau und Violett des Spectrums. Das Maximum der Wirkung liegt von G bis F, im Blau bis Violett ist nur eine schwache Wirkung sichtbar. Mit Eosin gefärbte nasse (überschüssiges Silbernitrat haltende) Brom-Jodsilberschichten erhalten eine Steigerung der Empfindlichkeit für Grün und Gelb, obschon sie noch mehr für das violette Ende des Spectrums empfindlich sind. Etwas Säure hebt die sensibilisirende Wirkung auf[2]). [Vergl. S. 458.]

Chlorophyll sensibilisirt Jodsilber und Bromsilber sehr kräftig im Roth in der Gegend des Absorptionsstreifens. In dem rothen und gelben Theil des Spectrums entstehen mehrere Maxima der Einwirkung, wovon das zwischen B und C liegende stärkste ziemlich genau dem Absorptionsband des Chlorophylls, die weiter zwischen C und E den anderen Absorptionsbändern derselben Substanz entsprechen Bei kurzer Exposition sind die Schichten bis zur Linie E im Grün empfindlich, erst bei längerer Exposition zeigt sich die Wirkung im Roth; die Empfindlichkeit im Roth ist 5 bis 10 mal geringer als im Spectralviolett (Becquerel[3]). — Aehnliches fand Cros[4]).

Der Farbstoff des Orleans steigert die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Gelb und Roth sehr bedeutend (Vogel, Waterhouse[5]). Carmin sensibilisirt Bromsilber besonders für Gelb, wo es Absorptionsstreifen zeigt (bei D und E — Waterhouse). Malven- und Cassis-Tinctur macht Bromsilber für Roth und Violett empfindlich, aber unempfindlich für Grün, während bei Safflorroth gerade der mittlere Theil des Spectrums am stärksten wirkt (Cros[6]).

Methylviolett sensibilisirt Bromsilber stark für Gelb bei der Linie D.

Cyanin ist selbst lichtempfindlich, macht aber auch das Bromsilber für jene Spectralfarben empfindlich, welche es absorbirt; es sensibilisirt dasselbe für Gelb und Orange so, dass die Platte für diese Farben empfindlicher als für Violett ist (s. oben). Cyanin für sich allein wird vom gelben Lichte zersetzt. Ueberzieht man eine Glasplatte mit Rohcollodion, welches mit Cyaninblau gefärbt ist und exponirt dem Spectrum, übergiesst mit Bromsilber-Emulsion und entwickelt ohne nochmals zu exponiren, so kommt ein Bild an den vom gelben Lichte getroffenen Stellen zum Vorschein, dort, wo das Cyaninblau den Absorptionsstreifen zeigt. Directer Farbenzusatz zur Emulsion und nachheriges Exponiren gab dasselbe Resultat. Daraus folgert Abney, dass die Reduction des Farbstoffes der Zersetzung des Bromsilbers vorausgehe und dass die gute Wirkung des Farbstoffzusatzes immer noch auf eine chemische Wirkung zurückzuführen sei; ausserdem verbinde sich der Farbstoff mit dem Silbersalze und diese

---

1) Phot. Mitth. 1874. S. 139.

2) H. W. Vogel, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 19. Waterhouse, Poggend., Bd. 159 S. 616. Phot. Mitth. Bd. 13, S. 16.

3) Compt rend. Bd. 79, S. 185. Jahrbericht Chem. 1874. S. 168. Poggend. Bd. 153, S. 235.

4) Compt. rendus. Bd. 88, S. 119 und 379. Phot. Corresp. 1879. S. 107.

5) Phot. Mitth. Bd. 12, S. 249.

6) Compt. rendus. Bd 88, S. 119. Phot. Corresp. 1879. S. 107.

Verbindung werde dann leichter reducirt. Er spricht sich gegen die Vogel'sche Theorie von den optischen und den chemischen Sensibilisatoren aus. Dieser Ansicht widersprach H. W. Vogel[1]) mit Erfolg. Er gibt zu, dass mitunter eine Verbindung von Farbstoff mit Silbernitrat vorkommt, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist (z. B. bei Anilinroth). Aber auch bei Abwesenheit von freiem Silbernitrat wirkt Anilinroth stark sensibilisirend für Gelb, wenn man einen chemischen Sensibilisator (Tannin, Morphin) zusetzt. Hier kann von einer lichtempfindlichen Verbindung zwischen Farbstoff uud Morphin nicht die Rede sein. Nur jene optischen Sensibilisatoren sind auch chemische, welche das Brom chemisch binden (z. B. Aldehydgrün). Die Vermuthung Abney's, gestützt auf das Experiment mit Cyaninblau, dass die Farbstoffe beim Belichten eine chemische Veränderung erleiden und zuerst diese reducirt werden und diese Reduction die Ursache der Farbenempfindlichkeit sei, lässt Vogel nicht gelten, weil sonst die chemischen Sensibilisatoren — deren Anwesenheit neben den Farbstoffen nöthig ist — überflüssig werden. Auch Abney's Angabe, dass der Farbstoff bei Gegenwart von Bromsilber lichtempfindlicher ist, als für sich allein, spricht gegen eine primäre Farbstoffreduction und dessen secundäre Wirkung auf das Bromsilber.

Abney's Beobachtung ist somit ein specieller Fall für Farbstoffe von starker Lichtempfindlichkeit, der wohl bei langen Belichtungen eintreten kann, welcher aber die bei kurzer Belichtung erfolgende latente Lichtwirkung (denn von einer solchen ist bei allen beschriebenen sensibilisirenden Wirkungen der Farbstoffe die Rede gewesen) auf gefärbtes Bromsilber nicht zu erklären vermag.

Viele andere Farbstoffe aber erhöhen die Empfindlichkeit der Silbersalze für Spectralfarben nicht, wenngleich sie selbst gewisse Lichtstrahlen absorbiren. So erhöhen z. B. Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Pencélack, Indigotin und Purpurin die Farbenempfindlichkeit des damit gefärbten Bromsilbers nicht.

---

1) Phot Mitth. Bd. 15, S. 91.

NEUNUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

PRAKTISCHE VORSCHRIFTEN ZUM ARBEITEN MIT ORTHOCHROMATISCHER COLLODIONEMULSION.

Die Collodionemulsion kann nach zwei verschiedenen Emulsionen geeignet für orthochromatische Aufnahmen gemacht werden, je nach der Art und Weise der Sensibilisirung mit Farbstoffen, wobei man berücksichtigen muss, dass sämmtliche Eosinfarben das Bromsilber-Collodion erst dann empfindlich für Gelbgrün machen, wenn Silbernitrat zugegen ist, so dass sich Eosinsilber bilden kann. Dies kann entweder dadurch geschehen, dass man das Bromsilber-Collodion mit reinen Eosinfarbstoffen vermischt, damit Platten übergiesst, und dann in schwacher Silbernitratlösung badet, wonach man exponirt (sogen. orthochromatischer Emulsions-Badeprocess, zuerst eingeführt von Baron Hübl); oder man fügt zum Bromsilber-Collodion gelöstes Eosinsilber, wonach man die Emulsion unmittelbar zur Aufnahme verwenden kann (orthochromatische Emulsion mit gelöstem Eosinsilber). Bei beiden Processen ist das Eosinsilber der wirksame Bestandtheil. Ausser den eosinhaltigen Emulsionen kommen noch fluoresceïn- sowie cyanin- und chlorophyllhaltige für die Praxis in Betracht, welche wir speciell beschreiben wollen:

I. Orthochromatischer Emulsions-Badeprocess mittels Eosin.

Wird Bromsilber-Collodion, welches mit überschüssigem löslichen Bromid hergestellt wurde, mit Eosin vermischt, so wird die Emulsion nicht oder nur wenig für Gelbgrün sensibilisirt (s. S. 458). Derartige Emulsion ist über Jahr und Tag haltbar und kann bei hellem rothen Licht ohne Gefahr der Verschleierung verarbeitet werden, indem man damit Platten übergiesst und unmittelbar vor der Verwendung in einem Silberbade badet.

Zu diesem Processe ist jede gute Bromsilber-Collodionemulsion verwendbar. Man bedient sich entweder der käuflichen Emulsion von Dr. E. Albert in München, welche man in ungefärbtem Zustande im Handel erhält und zu dem Badeverfahren verwenden kann; oder man benutzt die Jonas-Emulsion (s. S. 418), welche man mit 5 ccm Aethylschwefelsäure pro 1 Liter in der oben angegebenen Weise versetzen kann (s. S. 420), falls man die Emulsion während längerer Zeit aufbewahren und vor Schleier bewahren will; oder man benutzt die Hübl'sche Emulsion (s. S. 421).

1 Liter Bromsilber-Collodion werden mit 25 ccm einer filtrirten Lösung von reinem Eosin oder Tetrabromfluoresceïn in absolutem Alkohol (1:150 [s. S. 459]) vermischt. Es erscheint zweckmässig, die Emulsion 2 bis 3 Wochen nach dem Färben mit Eosin in Gebrauch zu nehmen, da beim Aufbewahren die Emulsion klarer und brillanter arbeitet[1]).

Die Platten werden am Rande mit Kautschuklösung bestrichen[2]) und mit der gefärbten Collodionemulsion, welche zuvor aufgeschüttelt und eine Stunde lang abstehen gelassen[3]) wurde, übergossen.

Die Emulsionsschicht soll so deckend sein, dass man das Dunkelkammerfenster in der Durchsicht kaum wahrnimmt.

Fig. 176.

Das von der Platte abfliessende Collodion kann man bei sorgsamer Vermeidung von Verunreinigungen in das Aufgussgefäss zurücklaufen lassen, und wenn man dadurch ein Dickwerden der Emulsion bemerkt, verdünnt man entsprechend mit Alkoholäther.

Als Aufgussgefäss benutzt man am besten einen starkwandigen Glasbecher, den man, um das Verdunsten des Aetheralkohols zu verhindern, unter einen Pappendeckelsturz mit Quecksilber-Abschluss stellt.

Fig. 176 stellt eine für diesen Zweck geeignete Vorrichtung dar. *A* ist eine Pappendeckelhülse von 10 bis 15 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, *B* das Aufgussglas und *C* ein massiver Holzklotz, der mit einer kreisrunden Rinne versehen ist, in welche Quecksilber eingefüllt wird.

1) Jedoch soll das Aufbewahren an einem kühlen Orte geschehen.

2) Gibt reinere Schichten als wenn man die ganze Platte mit Kautschuklösung überzieht, denn in letzterem Falle wird mehr Staub festgehalten.

3) Frisch aufgeschüttelte und sofort verwendete Emulsion gibt häufig schwarze Punkte und Flecken in der Schicht; diese werden durch grobe Bromsilberpartikeln verursacht, welche sich nach 1 bis 2 Stunden zu Boden setzen, wonach man reine Schichten erhält.

Um das Einsinken der Hülse in das Quecksilber zu ermöglichen, muss diese durch eine am Deckel angebrachte Bleiplatte *a* entsprechend beschwert werden. Das Quecksilber vermittelt einen vollkommen licht- und luftdichten Abschluss und das Trocknen des Collodions an den Wänden des Glases wird verhindert, was von Wichtigkeit ist, weil sonst die sich bildenden Häute beim Aufgiessen der Platte sich ablösen und zur Bildung von Knoten in der Emulsionsschicht Veranlassung geben (Hübl).

Sobald das Collodion an der Abtropfecke erstarrt ist, erfolgt das Sensibilisiren durch Eintauchen in ein sehr schwaches Silberbad aus:

Silbernitrat . . . . 2—3 g,
Wasser . . . . 1000 ccm.

Das Bad soll neutral sein [1]) Die Platten werden in die Silberbad-Tasse (Schicht nach oben) eingetaucht, nach einigen Minuten aufgehoben, dann einige Male auf und ab bewegt, bis das Silberbad glatt über die Collodionschicht fliesst. Es ist gleichgiltig, ob die Dauer des Silberns einige Minuten oder eine Stunde beträgt. Das Silberbad kann lange Zeit benutzt werden.

Die Platten werden in nassem Zustande exponirt; man belichtet ungefähr gleich lange, wie bei einer nassen Jodsilber-Collodionplatte.

Entwickeln der Platten. Die Platten werden nach der Exposition bei möglichst gedämpftem rothen Licht mit einem reichlichen Strahl Wasser gut abgespült (vergl. hierzu die Gebrauchsanweisung zu Albert's Emulsion, Seite 474), und übergiesst man mit Glycin-Entwickler, oder verwendet Entwicklerschalen, in welche man den Entwickler giesst und nach Art der Gelatine-Emulsionsplatten entwickelt.

Der beste Entwickler für diese Art von Collodionemulsion ist der Glycin-Entwickler (nach Hübl).

Zur Herstellung des Glycin-Entwicklers löst man:

Neutrales Natriumsulfit . . . . . . 25 g,
in Wasser . . . . 40 ccm,

indem man in einer Porcellanschale erwärmt, worauf man:

Glycin . . . . 10 g
und dann Pottasche . . . . 50 „

in kleinen Quantitäten einträgt, wobei die Masse aufschäumt. Nach dem Erkalten füllt man den erhaltenen dünnen Brei in kleine Flaschen und bewahrt ihn als „concentrirten“ Glycin-Entwickler auf.

---

1) Bei sehr hoher Temperatur und langen Expositionen kann man dem Silberbade pro Liter 10 ccm Glycerin zusetzen (Hübl).

Vor dem Gebrauche schüttelt man die Flasche auf, damit das suspendirte Glycin-Kalium vertheilt wird, und verdünnt mit der 12- bis 15 fachen Menge Wasser.

Das Bild erscheint bei richtiger Belichtung in einigen Secunden, nimmt rasch an Kraft zu, und die Entwickelung ist in 1 bis 2 Minuten vollendet. Wünscht man sehr zarte Negative, so verdünnt man mit mehr Wasser (z. B. 1:20); ist starke Deckung erforderlich, so nimmt man weniger Wasser (z. B. 1:10) und fügt einige Tropfen Bromkalium-Lösung (1:10) zu; Bromkalium wirkt schleierwidrig. — Der Entwickler ist einige Male nach einander verwendbar.

Nach beendigter Entwickelung wird abgespült und mit Fixirnatron fixirt, worauf man andauernd in fliessendem Wasser wäscht, um die in der Schicht enthaltene rothe Farbe zu entfernen. Erfolgt dies nicht genügend, so übergiesst man die Schicht mit etwas Alkohol, welcher den Farbstoff rasch löst und die Entfernung desselben durch nachfolgendes Waschen rasch gestattet.

Von grösster Wichtigkeit ist es, jede noch so geringe Verunreinigung der Schicht mit unterschwefligsaurem Natron zu vermeiden. Spuren dieser Substanz, in die Emulsion gebracht, machen sie vollkommen unbrauchbar, und durch unterschwefligsaures Natron verunreinigte Schichten zeigen in der Durchsicht dunkle, in der Aufsicht metallisch glänzende Flecke. Verunreinigungen der Emulsion mit löslichen Jodsalzen schädigen gleichfalls deren Eigenschaften in hohem Grade. Die Empfindlichkeit nimmt ab, und die Negative zeigen einen flauen, transparenten Charakter.

Die fertigen Negative sind in der Regel von grosser Schönheit und Brillanz, mitunter ist jedoch eine Verstärkung erforderlich.

Das Verstärken erfolgt nach dem Trocknen mit Metol-Silber (siehe Seite 264) oder mit Pyrogallol-Silber (s. S. 437 und 262).

Das Abschwächen geschieht — falls man zarte Negative wünscht — (s. S. 277) mittels Quecksilbercyan oder mittels Jodcyankalium (s. S. 277) oder mittels des Albert'schen Abschwächers (s. S. 476).

Emulsions-Badeprocess mit Fluoresceïn (für grünempfindliche) und Rose-Bengale (für gelb- und orangeempfindliche Platten).

Der im Vorhergehenden beschriebene orthochromatische Emulsions-Badeprocess mittels Eosin kann unter Anwendung von Erythrosin oder Rose-Bengale variirt werden. Namentlich das letztere sensibilisirt stärker ür Gelb, als Eosin, sowie auch für Orange, was besonders bei Anwendung von orangegelben Lichtfiltern zur Geltung kommt, und bietet fdeshalb mitunter Vortheile dar (s. S. 462); leider ist aber die Gesammt-

empfindlichkeit geringer als bei Anwendung von Eosin, weshalb man in der Praxis in der Regel bei letzterem bleibt.

Fluoresceïn ist ein gelber in Alkohol leicht löslicher Farbstoff, dessen Silberverbindung röthlich ist und für Grün sensibilisirt, ohne dass eine Gelbempfindlichkeit (welche beim Eosin bemerkenswerth ist) eintritt. Deshalb kann dieser Farbstoff — falls es sich um Specialaufgaben des Farbendruckes oder Auswahl der grünen Farbencomponente bei Aufnahme eines Gemäldes handelt — benutzt werden. Die Anwendung ist ganz analog jener des Eosins oder Tetrabromfluoresceïns; die Gesammtempfindlichkeit der Schicht ist eine gute.

II. Orthochromatische Emulsion mit gelöstem Eosinsilber.

Charakteristisch für die Behandlung der orthochromatischen Emulsion mit gelöstem Eosinsilber ist Verarbeitung der Albert'schen Collodionemulsion, welche ebenso, wie der Eosinsilberfarbstoff, Handelsproduct ist.

I. Albert's Collodionemulsion.

A. Behandlung der Glasplatten.

Die für die Collodionemulsion zur Verwendung kommenden Glasplatten sollen mit einem Unterguss versehen werden, welcher, wie folgt, hergestellt wird:

Man löse: 5 g Gelatine (weisse) in
500 ccm destillirtes Wasser
und füge bei: 15 ccm Eisessig
und 10 ccm Alkohol.

Diese Lösung wird warm (30 bis 35 Grad R.) filtrirt und in noch warmem Zustande auf die frisch aus der Säure kommenden Platten, nachdem dieselben reichlich abgespült worden sind, zweimal aufgegossen und dann wird die Platte in senkrechter Stellung in einem staubfreien, temperirten Raume von mindestens 15 Grad R. getrocknet.

Es kann auch der Unterguss mit Kautschuklösung erfolgen.

B. Färben der Emulsion mit Eosinsilberlösung zur Erzeugung der Farbenempfindlichkeit.

Vor Allem muss die Rohemulsion ca. 3 Minuten lang in der Dunkelkammer tüchtig geschüttelt werden. Dieses kann im dunkelgelben Lichte geschehen. Das Hinzufügen der Eosinsilberlösung hat jedoch bei rothem Lichte zu geschehen.

Die Eosinlösung:

10 ccm auf 100 ccm Emulsion

wird genau in einer reinen, trockenen Mensur abgemessen, in die Emulsion hineingegossen und dieselbe kräftig geschüttelt.

Der Farbstoff selbst soll stets gut verkorkt im Dunkeln und nicht zu kalt aufbewahrt werden, auch filtrire man die zum Färben nöthige Quantität stets vorher durch ein Papierfilter.

Nach einigen Minuten Ruhe ist die gefärbte Emulsion dann zur Verwendung bereit. Ein Filtriren der Emulsion ist gewöhnlich nicht nöthig, sollte dies jedoch aus irgend einem Grunde erforderlich sein, so filtrirt man durch mit Alkohol angefeuchtete Baumwolle.

Die gefärbte Emulsion muss sorgfältig vor gelbem Lichte geschützt werden.

In dem gefärbten Zustande hält sich die Emulsion nur 1 bis 2 Tage und ist es daher rathsam, nur den jeweiligen Tagesbedarf zu färben.

(Siehe Näheres bei „Aufbewahren der Emulsion“).

C. Präparation der Platten. Wahl des Dunkelkammerlichtes.

Die Emulsion wird auf die Platte ganz in derselben Weise wie das jodirte Collodion beim nassen Verfahren gegossen, und zwar bei rothem Lichte.

Dieses kann bestehen aus einer rubinrothen Dunkelkammerlaterne oder einer Lampe mit rothem Cylinder, und wird dieselbe in der Kopfhöhe des Operateurs und ca. 1 m von der Platte entfernt, angebracht, indem das von oben kommende Licht das Präpariren der Platte wesentlich erleichtert.

Desgleichen kann präparirt werden beim Lichte eines rothen Dunkelkammerfensters, wie dasselbe für höchst empfindliche Gelatineplatten gebräuchlich ist.

Schleier, ungenügende Kraft der Bilder, kommen ausschliesslich von zu hellem Dunkelkammerlichte her, indem nach langjährigen Erfahrungen im eigenen, wie in anderen Etablissements, sowohl die ungefärbte, wie auch die gefärbte Emulsion gesund und schleierlos arbeitet.

Macht man Aufnahmen mit der ungefärbten — oder Rohemulsion, so muss man, um das Eintrocknen der Schichten während einer langen Exposition zu verhüten, entweder der Rohemulsion 1 Procent chemisch reines Glycerin zusetzen, oder die Platte vor dem Exponiren mit Wasser abwaschen. Bei der gefärbten Emulsion ist ein Zusatz nicht nöthig, da der Farbstoff bereits das nöthige Quantum von Glycerin enthält.

D. Exposition und Hervorrufung der Platte.

Nachdem das Collodion erstarrt ist, kommt die Platte, ohne abzuwaschen, in die Cassette und kann sofort exponirt werden, erhält sich aber auch in einem nicht zu heissen Raume 30 bis 40 Minuten in feuchtem Zustande.

Nach der Exposition wird die Platte bei vollkommen rothem Lichte mit Wasser abgewaschen, bis sie keine sogenannten Fettstreifen mehr zeigt, hierauf lässt man in senkrechter Stellung gut abtropfen und übergiesst hierauf die Platte mit der Hervorrufung. Erst nachdem die Hervorrufung auf der Platte ist und das Bild bereits zu erscheinen beginnt, kann das Negativ bei schwachem gelben Lichte eines Dunkelkammerfensters geprüft werden.

Ist das Bild genügend hervorgerufen, so wird die Platte noch einmal abgewaschen und dann am besten mit Fixirnatron fixirt. Das Fixiren erfolgt sehr rasch, desgleichen auch das Auswässern des Fixirnatrons.

Es ist hierbei noch zu bemerken:

Das Abwaschen nach der Exposition soll unter einem Wasserstrahl, nicht Brause, erfolgen. Der Wasserstrahl muss über der Platte hin und her bewegt werden, damit dieselbe rasch und gleichmässig mit Wasser bedeckt wird.

Das Abtropfen muss um so länger dauern, je grösser die Platte, z. B. bei einer Folioplatte ist eine Minute nothwendig. Ist nicht genug abgetropft, so erscheinen Hervorrufungsstreifen.

Die Hervorrufung selbst soll reichlich über die Platte gegossen werden und zwar in derselben Weise wie der Eisenentwickler beim nassen Verfahren.

E. Trockenplatten.

Zu Contactaufnahmen für Diapositive verwendet man Trockenplatten, welche man mit der Rohemulsion hergestellt hat.

Die mit Emulsion übergossenen Glasplatten sollen in einem staubfreien Raume bei ca. 16 bis 20 Grad R. getrocknet werden, am besten in einem hölzernen Plattenbocke stehend. Diese ungefärbten Trockenplatten halten sich ca. 8 bis 14 Tage. Zu isochromatischen Trockenplatten empfiehlt sich die gefärbte Emulsion nicht, wegen der leichten Zersetzbarkeit des darin enthaltenen Eosinsilbers.

F. Aufbewahren der Emulsion.

Die Rohemulsion, welche eine Reihe von Jahren haltbar ist, soll stets gut verkorkt an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Bei heissen Tagen muss die Rohemulsion vor dem Färben längere Zeit, am besten über Nacht, gekühlt sein; da bei höherer Temperatur (über 15 Grad R.) eine Zersetzung des gefärbten Bromsilbers eintritt.

Wenn diese Massregel richtig befolgt wird, dann arbeitet die gefärbte Emulsion den ganzen Tag über schleierlos.

Beim Reinigen aller mit der Emulsion in Berührung kommenden Gefässe, als Gläser, Trichter, Mensuren etc. ist die pedantischste Gewissenhaftigkeit zu beobachten.

G. Verstärkung.

Die Platte kann ganz in derselben Weise, wie beim nassen Verfahren, mit der Pyrogallusverstärkung gekräftigt werden:

a) 7 g Pyrogallussäure,
7 „ Citronensäure

werden in 1500 ccm destillirtem Wasser gelöst und alsdann 25 Tropfen Eisessig zugesetzt.

b) 10 g salpetersaures Silber,
100 ccm destillirtes Wasser.

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man 100 ccm Lösung a mit 5 ccm Lösung b und verstärkt so lange, bis die gewünschte Kraft erreicht ist. — Auf diese Weise verstärkte Negative trocknen noch kräftiger auf. (Auch Metol-Silberverstärker ist empfehlenswerth.)

H. Abschwächung.

Beim Abschwächen oder Entkräftigen der Negative übergiesst man dieselben in noch feuchtem Zustande mit einer Lösung von 1 g permangansaures Kali in 300 ccm Wasser. Nach der genügenden Einwirkung wäscht man mit Wasser ab, übergiesst die Platte hierauf mit einer 5 proc. Cyankalilösung, worauf dieselbe gut ausgewaschen wird.

J. Concentrirte Hydrochinon-Hervorrufung.

a) 500 g destillirtes Wasser,
200 „ Natriumsulfit,
200 g kohlensaures Kali (e tartaro).

b) 25 g Hydrochinon,
100 ccm Spiritus (96 procentig).

c) 25 g Bromammonium,
100 ccm destillirtes Wasser.

Die concentrirte Lösung wird dann zusammengesetzt:

a) 100 ccm,
b) 5 ccm,
c) 7 ccm.

Für Negative, die einen harten Charakter haben sollen, vermehrt man die Lösung b (Hydrochinon) bis auf 6 bis 10 ccm. Eine Vermehrung der Lösung c (Bromammonium) bewirkt grössere Klarheit, schädigt jedoch etwas die Empfindlichkeit.

Hydrochinon verleiht die Kraft, Bromammonium die Klarheit und das kohlensaure Kali die Empfindlichkeit.

Die eigentliche Entwickelungsflüssigkeit wird hergestellt, indem man
150 ccm concentrirten Hervorrufer und
1000 ccm Wasser
zusammenmischt.

Bei Trockenplatten nimmt man anstatt 150 ccm concentrirte Rufung = 200 ccm auf 1 Liter Wasser. Durch Zusatz von mehr concentrirter Rufung, oder durch Verdünnen mit etwas mehr Wasser kann man sich eine Rufung herstellen, welche, je nach dem Original, ein sehr gutes Negativ gibt.

Das Gleiche gilt auch durch Hinzufügen von mehr oder weniger Hydrochinon und Bromammonium, speciell bei ungefärbten Trockenplatten für Strichsachen oder Halbtonaufnahmen.

Zu beachten ist noch, dass kohlensaures Kali (Kaliumcarbonat) in verschiedener Güte und unter zahlreichen Namen (depuratum, bis depuratum, purum, e tartaro etc.) in dem Handel vorkommt, Verunreinigungen an HCl, H_2SO_4, Thonerde und Kieselsäure enthält und selbstverständlich je nach dem Grade der Reinheit verschiedene Procente an wirksamem Kaliumcarbonat enthält.

Für die Hervorrufung muss stets das reinste Kaliumcarbonat verwendet werden, welches unter dem Namen e tartaro oder purissimum im Handel zu haben ist.

K. Farbstoffe R und P.

Farbstoff P ist anzuwenden bei Aufnahmen, bei welchen es auf grosse Empfindlichkeit ankommt (Landschaft, Porträt etc.), sowie auch bei Aufnahmen von Bildern, bei welchen auf die genaue Wiedergabe des Roth verzichtet wird.

Farbstoff R dagegen gibt eine vollständig richtige Farbenwirkung, ist jedoch um das Doppelte unempfindlicher.

2. Orthochromatische Collodionemulsion mit Eosinsilber nach Dr. A. Jonas.

Will man sich die Emulsion und den Farbstoff selbst bereiten, anstatt sich der käuflichen Albert'schen Präparate zu bedienen, so kann dies auf Grund der Angaben von Dr. Jonas geschehen.

Die Darstellung der Rohemulsion ist bereits auf Seite 420 angegeben worden. Die Farbstofflösung wird mittels Eosinsilber und Ammoniak nebst Alkohol erzeugt. Ueberdies werden die Farbstofflösungen mit pikrinsaurem Ammoniak und Glycerin versetzt. Das erstere hat bekanntlich den Zweck, das Blau zu dämpfen und so die Gelbscheibe zu ersetzen; jedoch ist dieser Zusatz nicht unumgänglich nothwendig und kann auch wegbleiben, falls nicht Dämpfung des Blau (bei grellen

farbigen Objecten) wünschenswerth ist. Das Glycerin hat die Aufgabe, die Schicht feucht zu erhalten.

Bei Aufnahmen in der Camera mit der auf Seite 420 beschriebenen, mit Eosin oder Erythrosin gefärbten Emulsion zeigte es sich nun häufig, dass die Platten mit Flecken durchsetzt waren, welche in der Mitte ein kleines Korn enthielten. Durch Zusatz von Wasser zur Emulsion konnten die Flecken zum Verschwinden gebracht werden, und es stellte sich heraus, dass dieselben durch auskrystallisirtes pikrinsaures Ammon verursacht wurden[1]). Es ist deshalb sehr wichtig, dass die gefärbte Emulsion die nöthige Menge Wasser enthält[2]). Um einen Zusatz von Wasser zur Emulsion zu umgehen, wurde die Farbstofflösung mit Wasser versetzt, und es hat sich folgende Methode sehr gut bewährt, sowohl was die farbenrichtige Wirkung, als auch was die Fleckenlosigkeit der Platten anbetrifft.

A. Darstellung der Eosinsilber-Lösung.

I. Eosin-Lösung.

Eosin (krystallisirt)	4 g,
Destillirtes Wasser	50 ccm,
Alkohol (96 procentig)	450 „

II. Silber-Lösung.

Silbernitrat	3,4 g,
Destillirtes Wasser	50 ccm.

Die Lösung versetzt man mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst, und bringt das Volumen der Lösung mit 96 procentigem Alkohol auf 200 ccm.

III. Lösung von pikrinsaurem Ammon.

Pikrinsäure	3 g,
Destillirtes Wasser	10 „

Die Lösung wird mit Ammoniak genau neutralisirt und mit 96 procentigem Alkohol auf 300 ccm aufgefüllt.

---

1) Nach Hübl sollen die Flecken und Pünktchen nicht von pikrinsaurem Ammoniak, sondern von Bromammonium herrühren (s. S. 422) und sich durch Waschen der Emulsion beseitigen lassen.

2) Beim Giessen von grossen Platten ist allerdings der Wassergehalt wieder störend, weil die Schicht mürbe wird. Hübl lässt deshalb den Wasserzusatz bei Lösung I und III weg.

Vor dem Gebrauche mische man:

Lösung I	75 ccm,
Lösung II	30 „
Lösung III	30 „
Chemisch reines Glycerin	20 „
Alkohol (96 procentig)	45 „

Diese Eosinsilber-Lösung lasse man 1 bis 2 Tage absetzen, filtrire und mische 20 ccm derselben mit 100 ccm Rohemulsion.

B. Erythrosinsilber-Lösung.

Ia. Erythrosin-Lösung.

Erythrosin (chemisch rein)	4 g,
Destillirtes Wasser	50 ccm,
Alkohol (96 procentig)	450 „

Die vorhin angegebene Silberlösung II, sowie die Lösung III von pikrinsaurem Ammoniak werden auch hier verwendet.

Man mische:

Lösung Ia	75 ccm,
Lösung II	30 „
Lösung III	30 „
Chemisch reines Glycerin	25 „
Alkohol (96 procentig)	120 „
Destillirtes Wasser	20 „

Die so erhaltene trübe Lösung lasse man $^1/_4$ Stunde stehen, versetze sie dann tropfenweise unter Umschütteln mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, bis sie vollständig klar geworden ist, lasse sie dann noch 1 bis 2 Tage in einer verkorkten Flasche ruhig stehen, filtrire und mische 20 ccm derselben mit 100 ccm Rohemulsion.

Durch kräftiges Schütteln wird der Farbstoff gut vertheilt und nach zweimaligem Filtriren durch ein Wattebäuschchen kann die gefärbte Emulsion sofort verbraucht werden; die gefärbte Emulsion ist nur 1 bis 2 Tage haltbar und wird am besten an jedem Tage immer erst vor dem Gebrauche gemischt.

Die Rohemulsion muss vor dem Vermischen mit Farbstoff jedesmal 2 bis 4 Minuten lang kräftig geschüttelt werden, damit das Bromsilber, welches bei längerem Stehen zu Boden sinkt, wieder gleichmässig in der Emulsion vertheilt wird.

Die mit Eosin gefärbte Emulsion gibt harmonische weiche Matrizen. Die Erythrosin-Emulsion arbeitet etwas härter und ist besonders dann

am Platze, wenn es gilt, recht dichte und contrastreiche Negative herzustellen.

Die Belichtungszeit ist ungefähr $^1/_3$ derjenigen beim gewöhnlichen nassen Verfahren, und es ist bei der Reproduction von Gemälden etc. keine Gelbscheibe erforderlich.

Die Eosin- und Erythrosin-Silberlösung müssen an einem dunklen Orte aufbewahrt werden; sie sind beide lange haltbar.

Bei der weiteren Behandlung der Platten kann man sich genau an die vorhergehenden Vorschriften halten, die Dr. E. Albert für seine Emulsion angegeben hat.

C. Grünempfindliche Emulsion mittels gelöstem Fluoresceïnsilber.

In analoger Weise, wie Eosinsilber, lässt sich auch Fluoresceïnsilber-Lösung herstellen: Man löst 1,9 g Fluoresceïn in 500 ccm Alkohol in der Wärme auf, filtrirt und fügt 6,8 g Silbernitrat, gelöst in 100 ccm Wasser, welches mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des anfangs entstehenden Niederschlages, und dann mit 400 ccm Alkohol versetzt wurde.

Von dieser Fluoresceïn-Silberlösung mischt man:

12 ccm Alkohol,
2 „ Glycerin,
4 „ Fluoresceïn-Silberlösung

und fügt von dieser Lösung je 20 ccm auf je 100 ccm Bromsilber-Collodion. Die weitere Behandlung ist ganz, wie vorhin beschrieben ist.

III. Orthochromatische Collodionemulsion mit besonders hoher Empfindlichkeit für orangerothes Licht mittels Cyanin.

Für gewöhnlich reicht man bei der Reproduction von Gemälden mit Eosin-Collodion aus, welches alle Pigmente mit Ausnahme von Zinnober und ähnlichen Pigmenten genügend hell wiedergibt. Rose-Bengale ist weiter für Gelb und Orangegelb empfindlich, so dass die damit sensibilisirte Emulsion sogar den Zinnober gut wiedergiebt.

Cyanin sensibilisirt noch weiter gegen Orangeroth als Rose-Bengale und ist in einzelnen Fällen (bei Reproduction von Oelgemälden, welche viel Dunkelroth enthalten, ebenso beim Dreifarbendruck) gut verwendbar; die Jonas-Emulsion wird gut rothempfindlich durch Zusatz von 20 ccm alkoholischer Cyaninlösung (1:500) auf 1 Liter Emulsion.

Baron Hübl arbeitete den Cyanin-Collodionprocess in vortrefflicher Weise aus. Er beobachtete, dass Bromsilber-Collodion besonders dann durch Cyanin sensibilisirt werden kann, wenn etwas Silbernitrat oder Eosinsilber zugegen ist. Man kann z. B. auf 100 ccm Emulsion 3 ccm Eosinsilber- und 3 ccm Cyaninlösung (1:500) zusetzen.

Am besten eignet sich die Chlorbromemulsion (Seite 430) für diesen Zweck, indem der Gehalt an Chlorsilber die Sensibilisirung mit Cyanin erleichtert und den Zusatz von Silbernitrat überflüssig macht; dadurch erreichen diese Emulsionen eine sehr grosse Haltbarkeit (Vorzug vor den zersetzlichen Cyaninemulsionen mit Silbernitratüberschuss).

A. I. Methode zur Herstellung von Cyaninplatten nach Hübl[1]).

500 ccm Chlorbromemulsion (Seite 430) werden mit 10 ccm Chlorcyanin-Lösung (1:500) und 20 ccm Narcotin-Lösung (1:100) versetzt. Narcotin ist in Alkohol sehr schwer löslich, daher diese Lösung in warmem Zustande zugesetzt werden muss. An Stelle dieses Alkaloïdes kann auch das leicht lösliche Codeïn benutzt werden. Das Alkaloïd soll nicht nur als chemischer Sensibilisator wirken, sondern hat auch den Zweck, etwa vorhandene Spuren von Säure, welche eine Entfärbung des Cyanins zur Folge hätten, abzusättigen. Die Emulsion kann zwar gleich verwendet werden, doch ist es besser, sie erst nach einigen Stunden in Gebrauch zu nehmen, da sie dann einen höheren Grad von Empfindlichkeit zeigt. Sie ist längere Zeit haltbar. Nach dem Giessen werden die Platten in destillirtem Wasser gebadet, bis die sogen. Fettstreifen verschwunden sind, und gelangen in noch nassem Zustande zur Exposition. Die Platten erfordern eine ungefähr doppelt so lange Belichtung wie die oben beschriebenen Eosin-Badeplatten. Im Uebrigen bleiben für die Durchführung dieses Processes die früher angegebenen Grundsätze massgebend, nur empfiehlt es sich, bei kleinen Platten die Entwickelung in einer Tasse vorzunehmen.

Cyaninplatten mit Eosin.

Bei der orthochromatischen Aufnahme von Gemälden reicht in manchen Fällen die reine Eosin- oder Cyaninplatte nicht aus, weil erstere nicht rothempfindlich ist, letztere aber zu wenig grünempfindlich ist. Hübl versetzt 100 ccm Chlorbromemulsion (Seite 430) mit 1 ccm Eosinlösung (1:150) und 2 ccm Chlorcyanin-Lösung (1:100) und verfährt, wie vorhin beschrieben wurde.

B. II. Methode zur Herstellung von Cyanin-Badeplatten nach Hübl[2]).

Man stellt eine Lösung von:

absolutem Alkohol . . . . 20 ccm,
Chlorcyanin-Lösung (1:500) . . . . 10 „
Narcotin . . . . 0,2 g

her, erwärmt bis zur Lösung des Narcotins und fügt dann vorsichtig verdünnte Schwefelsäure (1:50) hinzu, bis die Flüssigkeit ihre blaue

1) Hübl, Collodionemulsion. 1894. S. 96.
2) „Das Atelier des Photographen". 1894. S. 62.

Farbe verloren hat. Man vermischt nun 100 ccm Chlorbromemulsion (Seite 430) mit 6 ccm dieser Flüssigkeit, schüttelt und bewahrt es zum Gebrauche auf. Da die mit Säure entfärbte Cyaninemulsion nicht orangeempfindlich ist, kann man bei hellem rothen Lichte die Platten damit überziehen, ohne Verschleierung befürchten zu müssen, welche bei den blauen, gewöhnlichen Cyaninemulsionen leider allzuleicht eintritt. Die Platten werden nach dem Erstarren der Collodionschicht in eine

Boraxlösung 1:50

getaucht; darin wird die Schicht sofort blau, erhält ihre Orangeempfindlichkeit und muss nunmehr sorgsam vor rothem Licht geschützt werden. Nach einigen Minuten hebt man die Platte heraus, exponirt noch nass und entwickelt mit Glycin. Man kann auch dem Boraxbade ein wenig Eosinlösung zusetzen, bis die Flüssigkeit rosa gefärbt erscheint; dann kommt als Wirkung des Eosins auch eine gesteigerte Grünempfindlichkeit hinzu.

Es ist schliesslich noch zu bemerken, dass die Jonas'sche Bromsilberemulsion sehr gut einer Sensibilisirung mit Cyanin fähig ist; man fügt auf 1 Liter Emulsion 20 bis 30 ccm alkoholische Cyaninlösung (1:500) zu, giesst damit Platten und badet nach dem Erstarren in Borax- oder Sodalösung (1:50). Auch kann zuvor der Entfärbungsprocess der Cyanin-Lösung mit Schwefelsäure vorgenommen werden.

Die Cyaninemulsion bleibt an Gesammtempfindlichkeit stets hinter der Eosinemulsion zurück und erreicht auch nicht die Orangeempfindlichkeit der mit Cyanin sensibilisirten Bromsilber-Gelatineplatte.

IV. Rothempfindliche Chlorophyllplatten.

Es wurde wiederholt das Chlorophyll zur Sensibilisirung von Bromsilber-Collodion empfohlen, da es gut für Roth und ziemlich gut für Gelb und Grün sensibilisirt. Allerdings ist die Wirkung nicht so kräftig, als bei Eosin oder Cyanin, welch letztere Farbstoffe für orthochromatische Platten praktisch mehr verwendet werden.

Chlorbromemulsionen (Seite 430) werden von Chlorophyll kräftig sensibilisirt; zuviel Farbstoff drückt jedoch die Empfindlichkeit der Platten stark herab.

A. Darstellung der Chlorophyll-Lösung.

Man zerschlägt die in ein Tuch eingeschlagenen Blätter von Epheu oder Immergrün (Vinca minor) mittels eines Hammers zu Brei, reibt in eine Porcellanschale unter Zusatz von Alkohol. Damit färbt man die Chlorbromemulsion, so dass die gelbgrüne Färbung bei einer am Tageslichte besehenen Probe kaum bemerkbar ist. Die mit diesem Collodion überzogenen Platten werden nach dem Erstarren mit destillirtem Wasser

gebadet, noch nass exponirt und mit bromkaliumhaltigem Entwickler entwickelt. Man kann auch die Platten mit der ungefärbten Emulsion überziehen, mit verdünnter alkoholischer Chlorophyll-Lösung übergiessen und dann in destillirtem Wasser baden (Hübl). Das rothe Dunkelkammerlicht gibt bei diesem Processe sehr leicht Schleier.

Chlorophyll-Collodionemulsionen wurden mehrfach empfohlen, worauf bereits oben hingewiesen wurde.

Ives[1]) übergiesst frische zerschnittene Wintergrünblätter[2]) mit Alkohol und erwärmt 20 Minuten ganz gelinde; diese Lösung hält sich im Finstern mehrere Wochen (getrocknete Blätter sind nicht so gut). Zur Emulsion benutzt er einen dem Chardon'schen ähnlichen Process (s. S. 433). Ives überzieht die Platten mit Emulsion, bedeckt sie nach dem Erstarren eine Minute lang mit Chlorophyll-Lösung, wäscht mit Wasser und exponirt nass. Wenn nöthig, dämpft er das Blau der Bilder, indem er eine Glaswanne mit einer Lösung von doppelt chromsaurem Kali (1:1000) 1 cm dick füllt. Mit Chlorophyll gefärbte Platten geben Roth besser als solche mit Eosin. Färben der Collodionemulsion selbst mit Chlorophyll oder Eosin gab nicht so gute Resultate.

Ives theilte später mit[3]), dass Wintergrünblätter-Auszug[4]) mit Blättern und etwas Zinkstaub, hingestellt, nach 6 Wochen gerade so wie frisch wirkt, wogegen eine zwei Monate alte Lösung ohne Zink 2 bis 3 mal längere Exposition erfordert und dem Bromsilber nicht mehr dieselbe Rothempfindlichkeit ertheilte. Nach Ives sollen Auszüge von schwarzem Thee Bromsilber-Collodionplatten farbenempfindlicher für Gelb ähnlich wie Eosin machen, aber längere Exposition erfordern. Er glaubt, dass nicht die Farbe wirkt, sondern der chemische Charakter des Bromsilbers verändert wird.

Später empfahl Ives zerschnittene Blätter mit der zehnfachen Menge starken Alkohols zu extrahiren ($^1/_4$ Stunde lang), dann die mit Bromsilber-Collodion überzogenen Platten nach dem Erstarren damit wiederholt zu übergiessen und schliesslich in eine Eosinlösung (1:1600) zu tauchen (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1888. S. 467).

Zenger photographirte die Corona der Sonne und das Sonnenspectrum mit gutem Erfolge auf Bromsilber-Collodion, welches mit Chlorophyll gefärbt war[5]); er verwendet getrocknete Blätter von Mentha piperita in Aether, welche überall im Spectrum Absorptionsstreifen zeigen, namentlich bei der Fraunhofer'schen Linie *C* im Roth.

---

1) Phot. Mitth. 1884. Bd. 21, S. 221 und 233.

2) Viele Journale übersetzten Myrthenblätter; vergl. die Notiz weiter unten (Anmerk. 4).

3) Phot. News. 1884. S. 819.

4) Ives nimmt Blätter von Vinca minor, englisch Blue-myrtle oder Periwinkle.

5) Phot. Corresp. 1885. S. 19 nach der viel älteren Original-Abhandlung in „Comptes rendus“. Später empfahl Zenger eine Emulsion aus 3,5 g Bromcadmium, 0,5 g Chlorcalcium und 230 g Collodion; andererseits 0,78 g Silbernitrat in der Wärme in 0,5 ccm Wasser gelöst und 11 ccm Alkohol zugesetzt, welche Lösung zu 26$^1/_4$ g des obigen Bromcollodions gemischt und dann mit 0,33 g einer concentrirten Lösung von milchsaurem Ammoniak versetzt wird, wonach 3 bis 5 Proc. Chlorophyll-Lösung beigemischt werden (Eder's Jahrbuch für Photogr. 1888. S. 467).

DREISSIGSTES CAPITEL.

ANWENDUNG VON FARBENFILTERN BEI ORTHOCHROMATISCHEN AUFNAHMEN.

Für gewöhnlich genügt die Eosin-Collodionplatte für orthochromatische Aufnahmen von Gemälden, denn der Farbentonwerth wird in der Regel hinlänglich richtig wiedergegeben, weil die orangegelben, gelben und grünen Farben auf die Eosinplatte kräftig wirken und das Blau und Violett nicht allzukräftig hervortritt; dies gilt namentlich für jene Emulsionen, welche Pikrinsäure in der Schicht enthalten (s. S. 476); dieser intensiv gelbe Farbstoff dämpft das Blauviolett und drückt seine photographische Wirkung herab. Jedoch arbeiten Eosin-Collodionplatten selbst ohne gelbe Farbenfilter in der Regel befriedigend und zwar besser als Eosin-Gelatineplatten, weil bei ersteren die relative Gelbgrünempfindlichkeit gegenüber der Blauempfindlichkeit wesentlich besser ist.

Kommt jedoch in den Gemälden neben Gelb und Grün viel Hellblau vor, so wirkt das letztere zu kräftig und stört die Bildwirkung in der photographischen Reproduction, und man muss in diesem Falle ein gelbes Strahlenfilter vor das Objectiv schalten, z. B. Gelatine- oder Collodionschichten, welche mit Pikrinsäure oder Martiusgelb gefärbt sind, oder planparallele Glaswannen, welche Lösungen dieser Farbstoffe enthalten. Die Pikrinsäure (Nitroproduct des Phenols) ist hellgelb und verschluckt (absorbirt) Violett und Blauviolett, lässt aber viel Hellblau und Blaugrün durch. Das dunkler gelbe Martinsgelb (Nitroproduct des Naphthols) absorbirt mehr Blau; noch mehr davon wird von einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat absorbirt.

Orangerothe Farbstoffe, z. B. β-Naphtholorange, Aurantia, Tropaeolin, verschlucken das ganze Blau und Blaugrün und sind deshalb geeignet, das Blau ganz herabzudrücken. Der Verfasser verwendet β-Naphtholorange mit Martiusgelb, weil ersteres Violett nicht genügend absorbirt, was durch Zusatz des letzteren behoben wird. Man

erhält hinter solchen Filtern (sei es in Lösung, sei es in Form von gefärbten Folien) eine reine Grüngelbwirkung bei Anwendung von Eosinplatten.

Rothe Gläser sind geeignet zum Abfiltriren aller Strahlen mit Ausnahme von Roth und Orange; natürlich gibt die Wahl der Gläser oder gefärbten Schichten an der Hand des Spectroskopes die richtigen Anhaltspunkte. Ein gutes orangefarbiges Filter (z. B. Naphtholorange + Martiusgelb) combinirt mit Erythrosin oder, wenn man noch weiter gegen Orange vorrücken will, mit Rose-Bengale, geben geeignete Filter. Auch Rhodaminfarbstoffe sind hierzu verwendbar und zahlreiche andere Farbenfilter. Solche Filter verlangen rothempfindliche Cyaninplatten oder Chlorophyllplatten, eventuell im Nothfalle Rose-Bengaleplatten. Jedoch ist die Belichtungszeit sehr lange, und es ist Sonnenlicht fast unentbehrlich (eventuell starkes elektrisches Licht).

Es ist bemerkenswerth, dass in der Regel die orangerothen und rothen Pigmente eines Gemäldes auch mittels Eosinplatten genügend reproducirt werden können, weil die meisten Malerfarben sich wenig dem reinen Spectralroth oder Orange nähern, sondern viel Gelb und Gelbgrün reflectiren und überdies oft auch Blau (z. B. Carmin, Eosinlacke etc.), deshalb wird eine gelbgrünempfindliche Platte in vielen Fällen den Farbentonwerth von orangerothen und gewissen rothen Pigmenten genügend wiedergeben, oder wenigstens so stark im Negative zum Ausdrucke bringen, dass man durch Decken mittels der Retouche sich behelfen kann. Dagegen setzen manche Pigmente (z. B. Zinnober) oder Orangeroth (z. B. Chromorange), welche ziemlich reine, grelle Farbstoffe sind, der Reproduction mit Eosinplatten die grössten Schwierigkeiten entgegen, und man muss zu der Cyaninplatte (eventuell Rose-Bengaleplatte) greifen.

Specialaufgaben der Reproduction erwachsen aber in dem Falle, wo für Dreifarbendruck oder andere Zwecke einzelne Farbengruppen herausgelöst werden sollen; dies erreicht man nur durch Anwendung von Farbenfiltern, welche gewisse Farbenantheile ganz vernichten und andere hindurchlassen. Natürlich muss die photographische Platte eine entsprechende Farbenempfindlichkeit aufweisen.

Um Blauviolett zu reproduciren, kann man in sehr einfacher Weise die Aufnahme mit einer nassen Jodsilber-Collodionplatte vornehmen (Jodbromplatten sind schon mehr empfindlich für Hellblau, als die reinen Jodplatten).

Da die anderen Farben (Roth, Gelb, Grün) auf die Jodsilberplatte so gut wie nicht einwirken, so können Farbenfilter in diesem Falle unterbleiben.

Wünscht man Grün herauszulösen, so verwendet man Fluoresceïn-Badeplatten hinter Strahlenfiltern von Martiusgelb oder Kaliumbichromat, oder Aurantia; eine Vorprobe mit dem Spectroskop gibt sofort Aufschluss, ob und wie weit die Filter das Licht gegen Grün abschneiden und ob die Farbstoffe nicht vielleicht Blauviolett durchlassen. Derartige oder andere gelbe Filter geben mit Eosin-Collodionplatten das Gelbgrün wieder.

Rothe Lichtfilter mit Cyaninplatten geben nur die rothen Farbenbestandtheile der Gemälde wieder.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die trockenen Farbenfilter sowohl mittels gefärbten Collodions, welches auf Spiegelplatten gegossen wird, hergestellt werden können oder auch mittels Gelatine. Verfasser zieht letzteres vor. Man überzieht planparallele Platten, welche genau horizontal gelegt werden, mit einer filtrirten Lösung von Gelatine nebst einigen Tropfen Essigsäure (wodurch die Gelatine dünnflüssiger wird); die Concentration der Gelatine ist jene, wie man sie bei der Fabrikation von Bromsilber-Gelatineplatten hat. Die Gelatineschicht lässt man trocknen und legt sie in wässerige Lösungen des Farbstoffs, welcher von der Gelatine aufgenommen wird; man spült mit Wasser ab, trocknet und schiebt die farbigen Scheiben in den Blendenschlitz. Man verkittet eventuell auch zwei oder mehrere verschiedenfarbige Scheiben mit Canadabalsam. Ungenau geschliffene Gläser oder zu dünne Scheiben, welche sich beim Kitten verbiegen, ändern die Brennweite des Objectives in variabler Weise.

Planparallele Glaswannen bringt man entweder vor oder hinter dem Objective an, seltener in der Mitte. Sie werden in ausgezeichneter Weise von Optiker Steinheil in München und Zeiss in Jena angefertigt. Sind die Glaswannen nicht ganz correct planparallel gearbeitet, so ändern sie die Brennweite, resp. die Bildweite der Objective. Man thut in solchen Fällen gut, die Einstellung unter Vorschaltung des Farbenfilters zu machen. Handelt es sich bei Aufnahmen für Dreifarbendruck darum verschiedene Negative von ganz gleicher Grösse zu erhalten, und will man die blauviolette Componente ohne Farbenfilter in genau derselben Grösse wie die anderen Farbenaufnahmen hinter Farbenfiltern photographiren, so benutze man für ersteren Fall die mit Wasser gefüllte Glaswanne zur Vorschaltung vor dem Objective; hierbei ist vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel für die als Lichtfilter dienenden Farbstoffe in Wasser war, eventuell muss das entsprechende Lösungsmittel verwendet werden. Bei optisch correct ausgeführten Glaswannen, welche man vor das Objectiv stellt, ist jedoch eine Aenderung der Bildweite nicht bemerkbar.

EINUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

BROMSILBER-COLLODION AUF PAPIER.

Die Herstellung von negativen Aufnahmen auf Papier austatt auf Glas hat viele Vortheile, insbesondere in Bezug auf geringes Gewicht und Unzerbrechlichkeit der Negative, dagegen den Nachtheil der Entstehung von Korn und Narben durch das Papier und der geringeren Sicherheit der Manipulationen. In früheren Jahren, als die Photographie mit Films und Bromsilbergelatine noch nicht bekannt war, arbeitete man versuchsweise mit Bromsilber-Collodion auf Papier. Heute haben diese Versuche nur mehr historisches Interesse.

Die bemerkenswertheste Leistung in der Praxis mit Bromsilber-Collodion auf Papier für Negativaufnahmen rührt von Warnerke[1]) her.

Warnerke hat die verschiedensten Emulsionen, Chlorbromsilber-Collodion und Bromsilbergelatine, geprüft und alle für sein Papier verwendbar gefunden. Die Sache ist das Resultat von jahrelangen Versuchen mit den verschiedensten Präparaten; die schliesslich adoptirte Arbeitsweise ist folgende: Man nimmt gewöhnlich weisses Kreidepapier (Emailpapier), biegt die Ränder auf, so dass eine flache Schale daraus gebildet wird und überzieht diese mit Rohcollodion, zu dem ein wenig von einer alkoholischen Stearinsäurelösung gesetzt ist. Da das Collodion nach dem Trocknen sich vom Papier leicht ablöst, so müssen die Ränder mit Negativlack bestrichen werden. Wenn die Schicht trocken ist, überzieht man sie mit einer Auflösung von Kautschuk in Benzin, ungefähr von der Consistenz des gewöhnlichen Collodions. Ist diese Schicht trocken, so überzieht man sie mit Ricinusöl-Collodion[2]) und nachher wiederum mit Kautschuklösung. Erst wenn diese trocken ist, trägt man die Bromsilber-Emulsion auf. Durch Anwendung der verschiedenen Ueberzüge wird beabsichtigt, eine möglichst gleichförmige Unterlage herzustellen, was beim Ueberziehen mit einer einzigen starken Schicht schwer erreichbar wäre. Die empfindliche Schicht wird im Dunkeln getrocknet und dann mit der Scheere in der gewünschten Grösse zugeschnitten. Grosse Stücke exponirt man, indem man sie gegen eine Glastafel presst, wie früher im Calotypprocess[3]). Zur Aufbewahrung schichtet man die Stücke mit Zwischenlagen von Seidenpapier übereinander.

---

1) Phot. News. 1875. No. 876 und 877; Phot. Corresp. 1875. S. 184. Vergl. auch Bd. I, Abth. II dieses Werkes S. 383.

2) S. Bd. I, Abth. II dieses Handbuches. S. 307 (sogen. Ledercollodion).

3) S. S. 126.

Warnerke gab über seine Methode später noch folgende Details: „Die hauptsächliche Verbesserung gegenüber dem alten Systeme ist die Substitution von Papier oder Linnen oder einem anderen biegsamen Materiale für Glas. Zuerst benutzte ich Bromsilber-Collodion auf Stärkepapier, was jedoch, wenn nicht ein besonderer Ueberzug gegeben wurde, eine lange Entwickelung erfordert und sich unter dem Einflusse der Pyrogallussäure färbt. Merkwürdigerweise ist aber Bromsilber-Collodion im Contact mit Papier empfindlicher als in Berührung mit Glas, Gelatine, Kautschuk oder Dammarfirniss. Ich nahm Steinbachpapier. Mein Collodion machte ich folgendermassen: 120 g Aether, 120 g Alkohol, eine Lösung von 1 Th. Brom in 8 Th. Alkohol, 20 Tropfen, 2,5 g passendes Pyroxylin, 5 g Silbernitrat. Das Waschen der Schicht und ein Präservativ waren nicht nöthig. Nach den ersten Experimenten wurde eine Zwischenlage zwischen Collodion und Papier und Bromcollodion versucht. Um eine Färbung des Papieres zu verhindern, wurde dem Entwickler kein Wasser zugesetzt. Derselbe bestand aus einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol (1:16), die über das Papier gegossen wurde, worauf folgende Lösung hinzukam: 45 g Alkohol, $7^1/_2$ g Ammoniak, 10 Tropfen obenerwähnter Bromlösung. Nach der Vollendung wurde das Negativ auf Glas gelegt, in heisses Wasser getaucht und hierdurch die Schicht von der provisorischen Papierunterlage abgelöst.

Die Experimente zeigten, dass grosse Vereinfachungen bei guten Resultaten erzielt werden können: Emailpapier wird an den Rändern aufgebogen, so dass eine flache Schale gebildet wird. Das Blatt wird hierauf auf eine Glasplatte gelegt und Rohcollodion in die Mitte gegossen, dem etwas Paraffin zugesetzt ist. Man breitet das Collodion gleichförmig aus und lässt den Ueberschuss in die Flasche zurücklaufen. Um jedoch das Ablösen der Schicht zu verhindern, was nach dem Trocknen leicht geschehen könnte, trägt man auf den Rand mit einer Zinkfeder oder einem Pinsel Asphaltfirniss auf, was auch im Falle des Zerschneidens eines Blattes an den betreffenden Stellen geschehen muss. Nach dem Trocknen des Collodions giesst man eine Kautschuklösung auf. Nach dem Trocknen der letzteren wird folgendes Ledercollodion aufgegossen: 20 Th. Aether, 40 Th. Alkohol, 1 Th. Ricinusöl, 1 Th. Pyroxylin. Nach dem Trocknen überzieht man wieder mit Kautschuklösung und zuletzt mit einer gesilberten Emulsion (Bromsilber- oder Chlorbromjod-Emulsion). Wenn man Gelatine-Emulsion anwendet, so unterlässt man den zweiten Kautschuküberzug. Die Schicht erweist sich ebenfalls gut, wenn nach dem ersten Collodionüberzug ein Gelatineüberzug gegeben wird aus: 8 Th. Gelatine, 1 Th. Zucker, $^1/_2$ Th. Glycerin gelöst in der entsprechenden Menge Wasser. Nach dem Trocknen wird wieder Collodion, dann Kautschuk und schliesslich die Emulsion aufgetragen. Zur Erzielung einer gehörigen Gleichmässigkeit ist zu empfehlen, letztere nicht in dickem Zustande, sondern mehrmals in dünnen Schichten aufzutragen und hierbei den überflüssigen Aufguss stets an einer anderen Ecke ablaufen zu lassen. Das präparirte Papier wird hierauf zerschnitten, zwischen Seidenpapier eingeschlagen und im Dunkeln aufbewahrt.

Exposition. Für grosse Bilder wird das Papier hinter einer Glastafel exponirt von derselben Dicke wie die matte Scheibe. Letztere kehrt man daher zum Einstellen im Rahmen um, die matte Seite nach hinten. Für kleinere Aufnahmen von $6^1/_2 \times 8^1/_2$ Zoll und darunter klebt man das empfindliche Papier auf Carton oder auf Ferrotypplatten. Solche Platten gehen 20 in eine Cassette.

Entwickelung. Hierzu wird die Schicht mit einem Federmesser an einer Ecke abgelöst, mit zwei Fingern von dem Kreidepapier abgezogen und auf einer Glasplatte mittels Wasser befestigt, worauf die Entwickelung wie bei einer gewöhnlichen Glasplatte erfolgt. Nach dem Entwickeln, Fixiren und Waschen entfernt man das

Wasser mit Löschpapier und lässt dann unter leichter Pressung zwischen frischem Löschpapier trocknen. Man kann auch die Schicht auf dem Glase belassen und lackiren, jedoch nur auf kaltem Wege, was aber nur für Anwendung der Retouche erforderlich ist.

Die Cassette. In dieser Weise wurde der Process in den letzten Jahren von Warnerke stets mit Erfolg gebraucht und Hunderte von Negativen hergestellt. Um die Aufnahmen noch mehr zu erleichtern, hat Warnerke die untenstehend abgebildete Cassette (Fig. 177) construirt. Man sieht die früher erwähnten Rollen und die Handgriffe, mit deren Hilfe erstere von aussen gedreht werden können. Eine geschwärzte Glasplatte ist in der Front an der Stelle, wo sonst die matte Scheibe sich befindet,

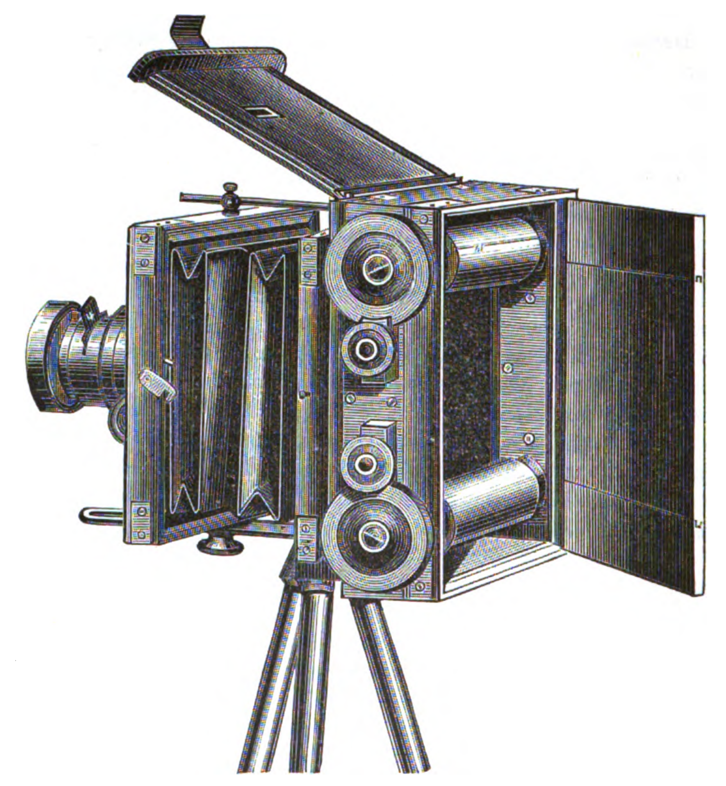


Fig. 177. Warnerke's Rollcassette.

befestigt und dient als Führung für das von einer Rolle auf die andere abzuwickelnde Papier. Durch kleine Schrauben können die Rollen, nachdem man das Papier nach Bedürfniss straff angezogen, fixirt werden. Das empfindliche Papier wird auf der Rückseite mit Bleistiftstrichen nach der Grösse der Platten, welche man wünscht, oder in anderer Weise eingetheilt und numerirt. In dem Schieber der Cassette ist eine Oeffnung mit gelbem Fenster, durch welches man die Striche und Nummern beobachten kann, wenn man die Papierrollen dreht, so dass man leicht die einzelnen Theile des Papierstreifens genau einstellen kann.

Fabre[1]) bestreicht Albuminpapier mit einer Auflösung von 2 g Kautschuk in 100 ccm Benzin, welche Operation nach dem Trocknen noch einmal wiederholt wird.

1) Fabre, La Photographie sur plaque sèche. 1880.

Dies Papier wird mit Emulsion überzogen und nach dem Trocknen in einen Copirrahmen gespannt, um es glatt zu pressen. Man spannt es auf Ferrotypplatten von entsprechender Grösse auf.

Abney[1]) überzieht weiches gewöhnliches Steinbach-Papier mit Paraffinlösung (1 Th. Paraffin, 5 Th. Benzol gemischt zu gleichen Theilen mit einer Lösung von 1 Th. Kautschuk in 100 Th. Benzol). Als Pinsel dient ein Baumwollbäuschchen A, welches mittels eines Fadens C in die Glasröhre D gezogen wird (Fig. 178). Das Papier wird beiderseits bestrichen und zum Trocknen aufgehängt. Auf der Seite, wo man Emulsion aufgiessen will, bestreicht Abney noch einmal mit Kautschuklösung ohne Paraffin. Zum Ueberziehen mit Emulsion legt man das Papier auf eine Glasplatte und biegt die Ränder in die Höhe, so dass sich eine Schale bildet. An einer Ecke lässt man einen Abfluss. So übergiesst man das auf der Glasplatte liegende Papier mit Emulsion.

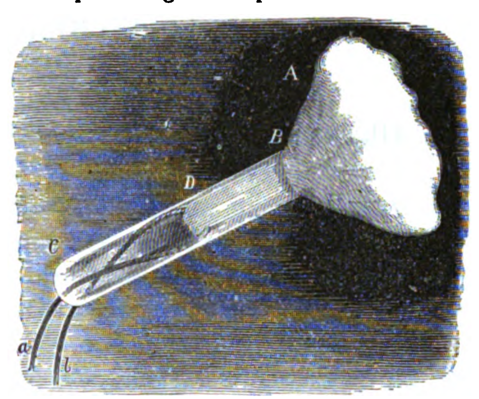


Fig. 178. Pinsel zum Empfindlichmachen des Papieres.

Brooks[2]) stellt Collodion-Emulsionspapier für Negativaufnahmen in folgender Weise dar: Man lässt gutes photographisches Rohpapier 2 Minuten lang auf Gelatinelösung (1 : 10) schwimmen und hängt es zum Trocknen auf. Dann überzieht man eine Platte mit Collodionemulsion und legt sie in eine Tasse mit Wasser. Sobald aller Alkoholäther entfernt ist, lässt man ein Blatt des oben erwähnten Gelatinepapieres mit der Gelatineseite nach unten auf der Schale schwimmen, hebt beide zusammen heraus und entfernt alle Luftblasen mit dem Quetscher (vergl. Bd. IV, Heft „Pigmentverfahren“). Nach 25 Minuten, oder auch wenn ganz trocken, lässt sich die Schicht bequem abziehen. Jetzt heftet man es mit den Ecken flach auf ein Brett und lässt es ganz trocknen. Sonderbarerweise ist dieselbe Emulsion auf Papier viel empfindlicher, als auf Glas. Hervorgerufen wird mit Eisenoxalat, mit Fixirnatron fixirt, gewaschen und mit Alaun gegerbt. Wachsen ist nicht zu empfehlen, weil das Korn dadurch mehr hervortritt. Retouchen macht man auf der Rückseite.

Die mit Fett oder Vaselin getränkten Papiere verlieren durch die Behandlung mit den verschiedenen Bädern an Transparenz; man reibt sie dann nach dem Trocknen beiderseits mit Vaselin ein.

Andere Processe auf Papier siehe Bd. II dieses Werkes, S. 127. Ueber Negativpapier mit Collodion überzogen siehe Bd. II, S. 345, S. 92. — Andere Anhaltspunkte siehe Bromsilbergelatine-Papier in Bd. III.

1) Phot. News. 1878. S. 91. Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 17.

2) Brit. Journ. Phot. 1881. S. 223. Phot. Wochenbl. 1881. S. 164.

ZWEIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

VERFAHREN AUF GLAS ODER PAPIER MITTELS CHLORSILBER-COLLODION.

I. Allgemeine Bemerkungen über die Geschichte und Eigenschaften von Chlorsilber-Collodion.

Zur Erzeugung von Diapositiven auf Opalglas etc. mittels Chlorsilber arbeitete man vor der Entdeckung des Simpson'schen Chlorsilber-Collodions in der Weise, dass man, wie z. B. Forrest empfahl, Collodion mit Chlorammonium sättigte, auf Glas auftrug, in einem neutralen Silberbade sensibilisirte und nach dem Waschen mit einer Lösung von Gelatine (1 bis 2 Theile) und Honig ($^1/_2$ Theil) in Wasser (48 Theile) nebst einigen Tropfen Ammoniak übergoss. Die getrocknete Platte wurde wie ein Albuminpapier bis zum Entstehen eines kräftigen Bildes exponirt, gewaschen, im Goldbade getont und fixirt[1]). Vergl. auch über Gaudin S. 368.

Nachdem Moitessier (1855) Collodionbilder auf Papier hergestellt, Wothly (1864) einen Collodioncopirprocess auf Papier angegeben hatte (s. S. 170), arbeitete (im Sinne der Gaudin'schen Idee) G. Wharton Simpson 1865 das Verfahren mit Chlorsilber-Collodion aus und benutzte es zum Copiren auf Papier, Malerleinwand und Milchglas; der Process wurde nach ihm „Simpsonotopie" genannt. Simpson löste $1^1/_2$ Th. Chlorcalcium und $7^1/_2$ Th. Silbernitrat pro 480 Th. Collodion; er hatte auch Chlorstrontium versucht[2]). Cooper empfahl Chlormagnesium[3]). Simpson mischte in einer späteren Vorschrift im selben Jahre 1 Th. Citronensäure, 2 Th. Clorstrontium, $7^1/_2$ Th. Silbernitrat auf 480 Th. Collodion; die Vermehrung des Chlorides verhindert die Neigung zu krystallisiren[4]). Kuhns[5])

---

1) Humphrey's Phot. Journ. 1859. Bd. 9, S. 124 und 141; aus Phot. Notes.

2) Phot. News. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 141 und ff.

3) Phot. Archiv. 1865. S. 137.

4) Ebenda. S. 269.

5) Ebenda. 1866. S. 55.

nahm Chlorcadmium, Citronensäure und Urannitrat und Worthley[1]) Salzsäure statt eines Chlorsalzes, um einen feineren Niederschlag zu erzielen.

Das Chlorsilber-Collodionpapier fand gegen Ende der sechziger Jahre besonders in Deutschland Verbreitung. Obernetter in München brachte 1868 Chlorsilber-Collodionpapier in den Handel[2]), allein die Fabrikation grosser Massen bietet erhebliche Schwierigkeiten wegen der Schädlichkeit der Aetherdämpfe. In der Mitte der achtziger Jahre machte Liesegang in Düsseldorf neuerdings Anstrengungen den Process wieder einzuführen, indem er „Chlorcollodion" und „Silbercollodion" in getrennten Flaschen in den Handel brachte, welche beim Vermischen zu gleichen Theilen Chlorsilber-Emulsion geben.

Erst um das Jahr 1890 gewann das Chlorsilber-Collodionpapier erhöhte Bedeutung, nachdem insbesondere Christensen in Dänemark, sowie Dr. Kurz in Wernigerode (Deutschland) die Fabrikation von derartigen Copirpapieren aufgenommen hatte und namentlich der Letztere in grossen Mengen ein Chlorsilber-Collodionpapier unter dem Namen „Celloïdinpapier" fabrikmässig in guter Qualität erzeugte[3]). Es fand insbesondere in Amateurkreisen, später auch in Fachkreisen Eingang, so dass der Name „Celloïdinpapier" als allgemeine Bezeichnung für viele andere derartige Erzeugnisse sich einbürgerte.

Gegenwärtig existiren viele Fabriken von „Celloïdinpapier" (Kurz in Wernigerode, Herzheim in Düren, Weisbrod in Frankfurt a. M., Bühler in Mannheim, Brand & Wilde in Berlin, Hrdliczka in Wien und viele Andere).

Ausserdem wird auch Celloïdinpapier mit matter Oberfläche, sogen. „Celloïdinmattpapier", erzeugt, welches zuerst Libiedzinski (Eder's Jahrbuch für 1893. S. 451), dann Kurz in Wernigerode (1893) und insbesondere Weisbrod in Frankfurt (1894), sowie Brand & Wilde in Berlin (Ankercelloïdinpapier) u. A. erzeugten; dasselbe wird durch Verwendung von rauhkörnigem Papier und von Chlorsilber-Emulsionen, welche arm an Collodion sind, hergestellt.

Bald nach dem Bekanntwerden der „Simpsonotypie" fand man[4]), dass kurz belichtete Chlorsilber-Copien mit Gallussäure oder anderen schwachen Entwicklern entwickelt werden können, z. B. gibt ein Entwickler von 400 Th. Wasser, 4 Th. Gallussäure und 1 Th. Citronensäure schön bläulich schwarze Bilder. Zusatz von Bleizucker wirkt beschleunigend. Towler entwickelte mit 3 Th. Bleizucker, 6 Th. Gallussäure und

1) Ebenda. 1868. S. 222.
2) Phot. Corresp. 1868. S. 47.
3) „Celloïdin" ist bekanntlich eine gute Handelssorte von Collodion (s. S. 193).
4) Phot. Archiv. 1866. S. 363.

480 Th. Wasser. Man kann zu diesem Entwickler mit Vortheil 2 bis 5 Th. Essigsäure, bis sich der entstandene Niederschlag auflöst, zusetzen; einige Tropfen Silberlösung in diesem Entwickler bewirken eine Verstärkung des Bildes. Zu schwache Bilder können auch mit Pyro-Citronensäure und Silbernitrat verstärkt werden (s. S. 269). J. B. Obernetter publicirte die Eigenschaft von Chlorsilber-Collodionpapier-Bildern sich mit Pyrogallol und Citronensäure entwickeln zu lassen im Jahre 1868 (vergl. Phot. Mitth. 1893. Bd. 30, S. 245). Später studirte E. Valenta die Entwickelungsfähigkeit derartiger Bilder mit verschiedenen Entwicklersubstanzen (Hydrochinon etc.) sehr genau (s. Eder's Jahrbuch für Photographie für 1893 und 1894).

II. Chlorsilber-Collodionpapier — Celloïdinpapier.

Das Chorsilber-Collodion kann auf Papier aufgetragen werden und man erhält in derselben Weise, wie mit Glas, sehr schöne positive Papierbilder durch Copiren.

A. Allgemeine Bemerkungen über den directen Copirprocess auf Chlorsilber-Collodionpapier.

Chlorsilber-Collodionbilder sind feiner und brillanter als Albuminpapier-Copien; ferner sind sie frei von Verzerrungen und sehr haltbar.

Die Haltbarkeit der Chlorsilber-Collodionbilder auf Papier ist in gewisser Hinsicht sehr gross; die Bilder vergilben nicht und behalten selbst nach vielen Jahren ihre Weisse und Kraft. Der Verfasser sah Chlorsilber-Collodionbilder, welche 17 Jahre unverändert blieben; dasselbe bestätigen Bruce[1]), Liesegang u. A. Dies gilt aber nur dann, wenn die Vergoldung und Fixirung vollständig erfolgte und nicht sogenannte Schwefeltonung zufolge Anwendung alter Tonfixirbäder erfolgte; in letzterem Falle tritt das Vergilben rasch ein. Leider tritt der Uebelstand ein, dass die Collodionschicht, welche das Bild trägt, sich mit der Zeit stellenweise von der Papierunterlage abhebt und das Bild auf diese Weise bei unvorsichtiger Behandlung abbröckelt.

Man kann die Copien auf Chlorsilber-Collodionpapier sofort verwenden, in ähnlicher Weise, wie Bilder auf Albuminpapier (directe Copien); oder man erzeugt die Bilder auf einem mit Gelatine oder Gummi überzogenen Abziehpapier, von welchem man das Collodionbild einmal oder zweimal auf andere Flächen überträgt (einfacher oder doppelter Uebertragungsprocess).

Bei dem einfachen Uebertragungsprocess ist Rechts und Links verkehrt; bei dem doppelten Uebertragungsprocess aber richtig.

1) Phot. Archiv. 1884. S. 59.

B. Darstellung von Chlorsilber-Collodionemulsion zum Auscopiren.

Die Chlorsilber-Collodionemulsion zum Auscopiren wird durch Mischen von Collodion und einem Chlorid mit Silbernitrat unter Zusatz organischer Säuren (Citronensäure, Weinsäure etc.) hergestellt; die Emulsion soll überschüssiges Silbernitrat oder Silbercitrat, -tartrat oder analoge Salze enthalten, denn diese wirken wie chemische Sensibilisatoren und führen die intensive Schwärzung des Chlorsilbers durch Lichtwirkung herbei [1]). Emulsionen. welche überschüssiges lösliches Chlorid enthalten, geben niemals kräftige Schwärzen, sind aber haltbarer als erstere. Zusätze von Säuren machen die mit Silbernitratüberschuss hergestellten Collodionemulsionen haltbarer.

Das Chlorsilber-Collodion wird fast immer ungewaschen verwendet, indem die vorhandenen löslichen Silbersalze (citronensaures und salpetersaures Salz) nothwendig zur Erzielung von Intensität sind.

Die darin enthaltenen (durch Doppelzersetzung entstandenen) löslichen Salze, z. B. salpetersaure Magnesia, Strontian etc. bewirken aber leicht Störungen durch Auskrystallisiren oder Feuchtwerden der Schicht.

Ist die mit Chlorsilber-Collodion bedeckte Glasplatte nicht völlig trocken (was wegen der in demselben enthaltenen zerfliesslichen Salze leicht möglich ist), so klebt die Schicht an die Matrize und wird stellenweise herausgerissen. Man soll die Platte dann am Feuer oder neben einem Ofen trocknen und die dicken Collodionränder entfernen; bei Papieren tritt dieser Uebelstand selten ein.

Günstig wirkt eine Vorpräparation der Glasplatten oder Papiere, bevor man Chlorsilber-Collodion aufträgt, mittels Gelatine oder Albumin. Dieselbe befördert nicht nur das Anhaften der Schicht am Glase, resp. verhindert das Durchschlagen (Einsinken) der Emulsionsschicht ins Innere der Papiermasse, sondern saugt auch einen Theil der löslichen Salze aus der Emulsion auf und zieht sie ins Innere.

1. Wahl der Chloride für die Herstellung des Chlorsilber-Collodions. Die Chlorsalze sollen in Aetheralkohol hinlänglich löslich sein; dies ist nur bei wenigen derselben der Fall, z. B. Chlorlithium, Chlormagnesium, Chlorstrontium und Chlorcalcium. Da das letztere das Collodion dünnflüssig macht und das Chlormagnesium nur schwer in reinem und trockenem Zustande zu erhalten ist, so benutzt man meistens das Lithiumchlorid und das etwas schwerer lösliche, aber billigere Strontiumchlorid; empfehlenswerth sind Gemische beider; ist das Chlormagnesium rein, so leistet es gute Dienste.

---

1) Mit weniger Silbernitratüberschuss im Chlorsilber-Collodion erhält man grössere Weichheit (geringere Intensität) der Copien.



Verschiedene Chlorsalze geben den Bildern verschiedene Farbennuancen. Chlormagnesium gibt nach Constant[1]) mehr graue Töne, Chlorcalcium braune, Chlorcadmium violettschwarze, Chlorstrontium ein lebhaftes Sepia, Chlorlithium eine rosige Lackfarbe, was Spiller bestätigt[2]).

Monckhoven benutzte als Chlorid das leicht lösliche salzsaure Cinchonin, welches aber von Clément Sans[3]) als ungünstig erklärt und von ersterem selbst später aufgegeben wurde.

Die zugesetzte Säure beeinflusst die Farbe des Bildes. Citronensäure gibt röthliche Färbung, Bernsteinsäure und Phosphorsäure machen es schmutzig braun, Weinsäure gibt einen brillanten Ton. Meistens wird Citronensäure benutzt, jedoch gibt nach Liesegang[4]) Weinsäure brillantere Diapositive; für Collodionpapierbilder wird meistens Citronensäure verwendet.

Die Citronensäure bildet mit Silbernitrat immer eine mehr oder weniger bedeutende Ausscheidung von schwer löslichem citronensauren Silberoxyd; dieser Körper bildet sich in noch grösserer Menge, wenn Salze der Citronensäure (z. B. Ammoniaksalz) zugegen sind. Das citronensaure Silberoxyd begünstigt das Entstehen kräftiger Copien.

Haack[5]), Monckhoven (s. u.) und in neuerer Zeit Abney (s. u.) fügen zum Chlorsilber-Collodion neben Citronensäure noch Ammoniak zu, wodurch durch Wechselwirkung mit dem überschüssigen Silbernitrat neben Chlorsilber reichlich citronensaures Silberoxyd entsteht.

Nach Lainer hat auch die Gesammtquantität des vorhandenen Silbernitrates, sowie die Menge der zugesetzten Säure einen bemerkbaren Einfluss auf die Farbe der Collodioncopien. Ein grosser Silbergehalt gibt eher blaue Töne als ein geringer. Viel Säure und geringer Gehalt an Chlorid gibt röthere Töne; ältere Emulsionspapiere geben mehr blaue Töne (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 198).

Nach Simpson machen 2 bis 3 Theile reiner Toilettenseife in 30 Theilen Chlorsilber-Collodion dasselbe viermal empfindlicher[6]).

Constant[7]), Monckhoven (s. u. S. 497) u. A. fanden, dass Chlorsilber-Collodion auf Glas oder Papier viel kräftiger wirkt, wenn man es zuvor den Dämpfen von Ammoniak aussetzt; kohlensaures Ammoniak wirkt ähnlich. Nach A. Lainer hingegen bewirkt Ammoniakräuchern, dass das Chlorsilberpapier blau copirt, ohne dass die Brillanz sich steigern würde, sondern diese leidet sogar häufig (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1896. S. 198).

Die freie Citronensäure bildet mit Silbernitrat partiell Silbercitrat, welches die Kraft der Copien erhöht; um eine grössere Quantität des

---

1) Phot. Archiv. 1869. S. 203.
2) Ebenda. 1870. S. 111. Journ. Phot. Society.
3) Bull. Soc. franç. 1873. S. 41. Phot. News. 1873. S. 147.
4) Phot. Archiv. 1867. S. 54. Liesegang, Der Silberdruck. 1884.
5) Phot. Corresp. 1869. S. 62.
6) Phot. Mitth. Bd. 4, S. 288.
7) Phot. Archiv. 1869. S. 202.

Silbernitrates in Citrat überzuführen, fügt man mitunter eine kleine Menge eines citronensauren Salzes (z. B. Lithiumcitrat oder Ammoniumcitrat) zur Emulsion.

Ferner fügt man Glycerin oder Ricinusöl dem Chlorsilber-Collodion bei, um die Schicht geschmeidiger zu machen; Zusatz von Glycerin hat ferner die Aufgabe, dem Aufrollen der Collodionschicht entgegen zu wirken und das Tonen zu begünstigen (Eder, 1885. Erste Auflage). Ricinusöl bewirkt in grösseren Mengen das Entstehen rother Punkte (Flecken) in den Bildern, da es das Eindringen des Goldbades hindert; es darf daher nur in geringer Menge zugesetzt werden [1]).

Das Chlorsilber-Collodion hat nur eine untergeordnete Bedeutung für Glasbilder, aber eine viel grössere für Papierbilder. Wir wollen Vorschriften zur Herstellung solcher Emulsionen geben:

Man löst 0,18 g Chlorlithium und 0,36 g Chlorstrontium in 4 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen 96procentigem Alkohol und 28grädigem Glycerin in der Wärme auf und giesst diese Lösung in 200 ccm eines dicklichen 2$^1/_2$ bis 3procentigen Rohcollodion. Man schüttelt gut und fügt dann eine warm hergestellte Lösung von 1 g Citronensäure und möglichst wenig Alkohol zu, wonach man wieder schüttelt; schliesslich wird eine Lösung von

Silbernitrat	3,2 g,
Wasser	4 ccm

in kleinen Partien zugesetzt, jedesmal kräftig geschüttelt und nach einigen Stunden verwendet (E. Valenta, Phot. Corresp. 1895. S. 379).

Fügt man zu dieser Emulsion Chromsäure oder Ammoniumbichromat, so entsteht rothes chromsaures Silber, welches die Copien viel contrastreicher macht, so dass man flaue Matrizen darauf copiren kann. Man fügt auf je 200 ccm obiger Emulsion 0,4 bis 0,8 ccm einer Lösung von Chromsäure in Wasser (10procentig) oder 0,05 g Ammoniumbichromat in möglichst wenig Alkohol gelöst; Vermehrung des Ammoniumbichromates auf 0,2 g bewirkt äusserst contrastreiches Copiren, zugleich sinkt die Gesammtempfindlichkeit (E. Valenta a. a. O.). Hrdliczka in Wien bringt silberchromathaltiges Celloïdinpapier seit 1895 unter dem Namen Rembrandt-Celloïdinpapier in den Handel.

In ähnlicher Weise wie Chromate wirkt auch der Zusatz von Kupferchlorid, besonders aber Uranylchlorid (Valenta, Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1896. S. 505).

In nachstehender Tabelle theilen wir noch einige andere Emulsions-Vorschriften mit:

1) Nähere Angaben hierüber siehe A. Lainer, Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1894. S. 209.

I.	II.	III.	IV.	V.
A. Collodion. 500 g dickes vierproc. Rohcollodion	A. 25 g Collodionwolle 400 ccm Aether 400 „ Alkohol 4 g Ricinusöl	A. 800 ccm Rohcollodion 4/10 „ Ricinusöl 1 g Glycerin	A. 400 g dickes (dreiproc.) Collodion	A. 20 g Celloïdinwolle 400 g Alkohol 400 „ Aether 4 „ Ricinusöl
B. Chlorsalz. 1½ g Chlorlithium 1½ „ Citronensäure 50 ccm starker Alkohol (warm gelöst). Wird mit A vermischt, dann C zugesetzt.	B. 5 g Citronensäure 70 ccm Alkohol 5 g Chlorstrontium 70 ccm Alkohol Wird mit A vermischt, dann C zugesetzt.	B. 2½ g Lithiumchlorid 2½ „ Strontiumchlorid 70 ccm Alkohol	B. 4 g Strontiumchlorid 2 g Lithiumchlorid 5—6 ccm Wasser 25 ccm Alkohol 8 g Citronensäure 25 „ Alkohol (wird gemischt, dann mit A versetzt)	B. 2½ g Chlorlithium 2½ „ Chlorstrontium 70 ccm Alkohol 5 g Citronensäure 70 ccm Alkohol
C. Silberlösung. 14 g Silbernitrat 6—7 ccm Wasser (in der Wärme gelöst) 150 ccm starker Alkohol (heiss gemischt) Wird allmählich in das Gemisch A+B eingetragen, geschüttelt, dann 4—6 g Glycerin zugesetzt. Filtriren durch Baumwolle.	C. 20 g Silbernitrat 20 ccm Wasser 50 „ Alkohol Wird mit A+B allmählich gemischt (nach einer Stunde verwendbar)	C. 20 g Silbernitrat 20 ccm Wasser 50 ccm Alkohol	C. 400 g dickes Collodion	C. 20 g Silbernitrat 20 ccm Wasser 50 ccm Alkohol Man mischt A und B, dann C; schliesslich wird auf je 100 ccm Emulsion 1 ccm Glycerin zugesetzt
		D. 2½ g Citronensäure 2½ g Lithiumcitrat 70 ccm Alkohol. Man mischt C+D dann A, dann B. Es muss überschüssiges Silbersalz zugegen sein (Probe mit Kaliumchromat.	D. 28 g Silbernitrat 28 ccm Wasser 50 ccm Alkohol (wird mit D gemischt), hierauf giesst man C+D in A+B	
			E. Schliesslich wird 100 ccm Aether und 12—14 g Glycerin zugesetzt	

I. Emulsion nach Niederstädt, ausgeübt an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in Wien (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1889. S. 417). — II. Geldmacher's Emulsion (Eder's Jahrbuch für 1888. S. 128); eine ähnliche Vorschrift gibt Cronenberg, welcher aber statt des schwer löslichen Chlorstrontium ein Gemenge von 3 g Chlorstrontium mit 2 g Chlorlithium verwendet (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1888. S. 160). — III. Nach E. J. Wall (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1891. S. 281). — IV. Nach Vollenbruch (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1893. S. 449). — V. Nach einer Vorschrift im „Photograph" (Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1894. S. 422). — Eine sehr gute, genaue Vorschrift zur Bereitung von Chlorsilbercollodion zur Selbstbereitung von Celloïdinpapier theilt Belitski mit (Eder's Jahrb. f. Phot. f. 1895. S. 226).

Eine Vorschrift zur Darstellung von Chlorsilber-Collodion, welche besonders für Glasbilder (Diapositive) bestimmt ist, gab Monckhoven[1]) an:

1. Man löst 5 g krystallisirtes Chlormagnesium in 500 ccm heissem Alkohol, filtrirt und lässt erkalten.

1) Monckhoven, Traité de Photographie. 1880. S. 174.

2. In einer anderen Flasche werden 3 g Collodionwolle, 100 ccm der vorigen Lösung (1) eingetragen und allmählich 100 ccm Aether zugesetzt gelöst. Man lässt dann dieses Collodion 2 bis 4 Wochen absetzen; es hält sich gut.

3. Es wird 8 g Silbernitrat in 8 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, filtrirt, lässt ziemlich erkalten und fügt 6 g Collodionwolle und 200 ccm Aether zu; dieses „Silbercollodion" lässt man 8 Tage absetzen und benutzt die obere klare Flüssigkeit (etwaige bräunliche Färbung schadet nicht).

4. Schliesslich wird 18 g Citronensäure in 18 ccm siedendem Wasser gelöst und 162 ccm Alkohol zugesetzt und filtrirt.

Hierauf mischt man in der Dunkelkammer 200 ccm Chlormagnesium-Collodion (2) und 200 ccm Silber-Collodion (3), schüttelt und fügt 4 ccm Citronensäure-Lösung (4) und 8 Tropfen reines Ammoniak zu und schüttelt neuerdings.

Dieses Chlorsilber-Collodion erscheint in der Durchsicht opalartig und nicht milchig, wie die Präparate nach anderen Recepten. Es ist am Tage nach der Präparation verwendbar und hält sich gut. Nach einigen Monaten wird es milchig, lässt Chlorsilber zu Boden fallen und ist dann unbrauchbar.

Die Glasplatte muss gut gereinigt und jedenfalls mit Albuminlösung (1 Th. Eiweiss, 4 Th. Wasser) oder Gelatine überzogen sein.

Die mit Chlorsilber-Collodion überzogenen Platten lässt man im Dunkeln mehrere Stunden lang trocknen und hält sie nöthigenfalls einige Minuten an einen warmen Ofen. Sie erscheinen dann schwach trübe und man glaubt kaum, dass solche dünne Schichten kräftige Copien geben; trotzdem ist dies der Fall. Die überzogenen Platten halten sich sehr lange. Jedenfalls müssen sie völlig trocken sein (s. S. 493).

Will man sich dieser Chlorsilber-Collodionplatten bedienen, so setzt man sie in einem Holzkasten Ammoniakdämpfen aus; man stellt nämlich am Boden eine Tasse mit 20 bis 30 g gepulvertem kohlensauren Ammoniak auf, welches man mit gebranntem Kalk gemischt hat und legt die Platte in einiger Entfernung (10 cm) darüber. Nach 5 Minuten langer Ammoniakräucherung legt man die Platte in den Copirrahmen und exponirt sofort; lässt man längere Zeit verstreichen, so muss man neuerdings räuchern.

Die Wirkung der Ammoniakräucherung ist überraschend. Ohne dieselbe mangelt dem Bilde Kraft und es solarisirt. Die Schwärzen werden dann metallisch und olivenfarbig und es fehlt die Brillanz. Das Ammoniak hindert dies.

Das Chlorsilber-Collodion wird meistens zur Herstellung von Papierbildern, seltener für Glasbilder verwendet. Obige Vorschriften von I bis V sind für Papierbilder bestimmt.

2. Wahl des Papieres. Das zum Ueberziehen mit Chlorsilber-Collodion bestimmte Rohpapier muss von guter Qualität sein und mit einem Ueberzug von Gelatine, welcher man Schwerspath sowie Farbstoff (rosa, pensée) zusetzt, versehen sein. Solches Papier wird im Grossen von Papierfabriken erzeugt und heisst (nach dem Zusatze von Baryumsulfat = Schwerspath) auch „Barytpapier", welches sich besser als „Kreidepapier" (Gelatine + Kreide) eignet, weil ersteres den Chemikalien der photographischen Bäder besser Widerstand leistet.

Die mit Chlorsilber-Collodion (nach obigen Recepten) überzogenen Papiere halten sich nur wenige Wochen; dann bräunen sie sich zuerst von der Papierseite aus, wo die Zersetzung des Silbernitrates

(resp. Citrates oder Tartrates) am raschesten erfolgt. Demzufolge war bereits 1892 der Vorschlag aufgetaucht, die Haltbarkeit der Celloïdinpapiere zu erhöhen, indem man das Barytpapier sauer macht. Solches gewöhnliches Barytpapier wurde nach diesem Vorschlag in eine Lösung von Salzsäure, Weinsäure und Citronensäure getaucht[1]) und nach dem Trocknen mit der Emulsion überzogen. Dieser Zusatz kann gleich bei der Darstellung des Barytpapieres der Barytgelatine-Mischung zugesetzt werden, wonach es satinirt wird. Gegenwärtig kommen Specialsorten geeigneter Barytpapiere in den Handel[2]).

Um das Krümmen (Aufrollen) des photographischen Collodionpapieres zu verhüten, überzieht Dr. Krügener die Rückseite mit Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind (Schellack, Sandarak, Traganth, Harzseifen, Collodion), worauf er ein deutsches Patent nahm (Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1894. S. 424).

Celloïdin-Mattpapier. Alle vorhin angegebenen Vorschriften von Chlorsilber-Collodion geben glänzende Copien, sobald man satinirte Barytpapiere als Unterlage verwendet. Verdünnt man aber die Collodionemulsion mit Aetheralkohol und giesst sie auf eigens bereitetes mattes Barytpapier aus, so erhält man sogen. Celloïdin-Mattpapiere, welche namentlich im Gold-Platinbade sammetschwarze Bilder geben, welche seit 1895 in grossen Mengen erzeugt und verbraucht werden[3]).

Geeignete matte Barytpapiere als Unterlage für den Collodionüberguss werden fabriksmässig erzeugt (Papierfabrik von Beneke in Löbau in Sachsen, Steinbach in Malmedy, Buntpapierfabrik in Aschaffenburg).

---

1) S. Eder's Jahrbuch für 1893. S. 452. Man badet das Barytpapier in einer Mischung von 2 Th. Salzsäure, 2 Th. Citronensäure, 2 Th. Weinsäure und 100 Th. Wasser und trocknet (das Papier wird danach rauh und soll nochmals satinirt werden). — Später empfahl Vollenbruch jeden Bogen Barytpapier auf der Rückseite während 1 bis 2 Minuten auf einer Lösung von 1 Liter Wasser, 1 g Gelatine, 10 g Zucker und 18 g Citronensäure schwimmen zu lassen und dann zu trocknen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 508). A. Lainer empfiehlt, die Zusätze in die Barytgelatinemasse selbst zu machen (Phot. Corresp. November 1893).

2) Liesegang brachte seit August 1893 eine derartige neue Sorte Rohpapier zur Selbstanfertigung von Chlorsilber-Collodionpapier in den Handel; das damit hergestellte Chlorsilberpapier hält sich viele Monate, während die auf gewöhnlichem Papier hergestellten Chlorsilberschichten nur kurze Zeit haltbar sind (Liesegang's Phot. Nachrichten. August. 1893. S. 6). Dieses Liesegang'sche Papier ist satinirt, reagirt stark sauer und enthält Wein- oder Citronensäure (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 421). Solche Barytpapiere werden ferner erzeugt von J. B. Weber in Offenbach a. M., ferner Beneke in Löbau (Sachsen), der „Aktiengesellschaft für Buntpapier“ in Aschaffenburg u. A.

3) Vergl. über Selbstanfertigung von mattem Celloïdinpapier: Vollenbruch Eder's Jahrbuch i. Photogr. f. 1896. S. 506.



C. Ueberziehen des Papieres mit Chlorsilber-Collodion.

Das Auftragen von Chlorsilber-Collodion auf Papier ist nicht schwierig, wenn das Papier auf ein Brett oder in einen Rahmen gespannt ist. Das Papier muss flach liegen; wenn es faltig liegt, wird die Collodionschicht unegal und copirt fleckig (streifig).

Das durch Baumwolle filtrirte Chlorsilber-Collodion wird tüchtig geschüttelt, dann durch einige Minuten beiseite gestellt, damit alle Luftblasen verschwinden und auf das in einem Spannrahmen befindliche Barytpapier aufgetragen.

Der Spannrahmen (Fig. 179), welcher mindestens $^1/_2$ Bogen des Papieres fassen soll, besteht aus zwei, an der Rückseite verbundenen Rahmen aus weichem Holze; einer der Rahmen ist innen glatt, der andere Theil hat einen rings überstehenden Falz. Hierauf wird das Papier gelegt, der Rahmen halb geschlossen, so dass die Rückseite des Rahmens das Papier bereits klemmt, nun zieht man den Bogen an den zwei anderen Ecken des Rahmens etwas an, klappt den Rahmen fest zu und schliesst ihn mittels Häkchen und Oesen; das Papier ist dann straff gespannt. Man giesst nun Emulsion hinein, lässt herumfliessen, giesst den Ueberschuss ab, lässt abtropfen, nimmt (nach dem Erstarren der Schicht) den Bogen heraus und hängt ihn an Klammern zum Trocknen auf. Dann zerschneidet man das Papier mit der Scheere.



Fig. 179.

In neuerer Zeit wird jedoch das Celloïdinpapier mittels eigener Giessmaschinen überzogen (s. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895 und 1896).

D. Haltbarkeit und Aufbewahrung von Celloïdinpapier.

Nach A. Lainer (Phot. Corresp. Novemberheft. 1893) hängt die Haltbarkeit des Celloïdinpapieres ab:

1. von den Eigenschaften des Barytpapieres, resp. von der Zusammensetzung der Barytmasse;

2. von der Bereitungsweise der Chlorsilber-Collodionemulsion und der dazu verwendeten Chemikalien;

3. von Verhältnissen während der Präparation des Barytpapieres mit der Emulsion;

4. von der Aufbewahrung des Celloïdinpapieres.

Hier folgen nun Mittheilungen Lainer's betreffend die Aufbewahrung von Celloïdinpapier.

Die Aufbewahrung der Blätter — Schicht an Schicht — ist empfehlenswerth. Legt man Schichtseite des einen Blattes an die Papierseite des anderen, so kann infolge einer vorkommenden Reibung die Schicht verletzt werden; bösartiger aber noch ist die Thatsache, dass das Papier in dem in der Schicht vorhandenen freien Silbernitrat Reductionen hervorbringen kann, die sich im Bilde wie auf der Rückseite durch schwarze Punkte bemerkbar machen. Dieser Fehler wird besonders dann auftreten, wenn die Emulsion reich an freiem Silbernitrat war und die weitere Zusammensetzung derselben ein theilweises Auskrystallisiren an der Oberfläche der Schicht begünstigt. Es können daher solche Celloïdinpapiere nicht in Bogen, Schicht an Papierseite, mit der Schichtseite nach aufwärts aufgerollt werden, obwohl dieses Aufrollen den Vortheil hätte, als dadurch dem Rollen der Copien in den Bädern ziemlich wirksam entgegengewirkt würde.

Manche Celloïdinpapiere zeigen bereits nach einer Woche eine gelblichroth gefärbte Rückseite infolge der beginnenden Reduction des durch die Barytpräparation bis zum Papier durchgedrungenen Silbernitrates. Um dieser Erscheinung entgegenzuarbeiten, kann man Zwischenlagen eigenartig präparirten Papieres anwenden.

Zu dem Zwecke stellt man sich eine Lösung von Weinsäure und Kochsalz in Wasser, versetzt mit etwas Soda und Glycerin her, z. B.:

Wasser	1000 ccm,
Kochsalz	20 g,
Weinsäure	10 „
Glycerin	10 ccm.

Die Weinsäure wird zum Theile mit der Sodalösung neutralisirt.

In diese Lösung taucht man ein Buch guten Seidenpapieres; wenn es vollkommen durchtränkt ist, nimmt man es heraus, lässt abtropfen und hängt es zum Trocknen auf. Schliesslich nimmt man die Blätter auseinander und lässt sie möglichst vollständig trocknen. Statt des Glycerins könnte auch Zucker verwendet werden.

Diese Zwischenlagen verhindern das rasche Vergilben des Celloïdinpapieres.

Bezüglich des Schneidens der Celloïdinpapiere in Formate sei noch hervorgehoben, dass jede Berührung des Papieres mit Eisenlinealen oder Zinkplatten als Unterlage vermieden werden muss, indem dadurch unvermeidlich schwarze Punkte, herrührend von Silbernitrat-Reductionen, entstehen würden.

Die Personen, welche mit Celloïdinpapier behufs Packetirung etc. hantiren, sollen weisse Zwirnhandschuhe anziehen, damit das Entstehen der bekannten und höchst unangenehmen Fingerabdrücke vermieden wird.

E. Copiren, Tonen und Fixiren der Chlorsilber-Collodionbilder.

Die Empfindlichkeit des Chlorsilber-Collodionpapieres ist ungefähr dreimal so gross, als von gesilbertem Albuminpapier; jedoch sind nicht alle Sorten von Collodionpapier gleich empfindlich[1]).

Man wäscht dann die Bilder in 3 bis 4mal gewechseltem Wasser und vergoldet in den gebräuchlichen Goldbädern. Dieselben müssen jedoch schwächer (verdünnter) sein, als für Albuminbilder, indem starke Goldbäder zu rasch wirken und die Brillanz der Copien beeinträchtigen.

Da alle eingehenderen Details später (in dem Bande über Copirverfahren) beschrieben werden, so sollen hier nur einige kurze Notizen folgen.

1. Getrenntes Vergolden und Fixiren.

Wenn man die Collodionbilder in Goldbäder bringt, und dann fixirt, so erhält man sehr gute Resultate; diese getrennte Tonung und Fixirung wird von Manchem bevorzugt, weil man stets haltbare Copien erhält, während das Tonfixirbad bei unrichtiger Behandlung Vergilben der Bilder veranlassen kann.

Goldbad mit essigsaurem Natron von Niederstädt (zur Emulsion I). Man mischt 350 ccm Wasser, 50 ccm einer Lösung von doppelt geschmolzenem essigsauren Natron (1:50) und 6 ccm Chlorgoldlösung (1:50) und verwendet es nach einigen Stunden. Man wässert die Copie vor dem Vergolden gut aus.

Goldbad mit Rhodanammonium: (nach Risse). Man mischt 15 Th. Rhodanammonium, gelöst in 300 Th. Wasser, mit einer Lösung von 1 Th. Chlorgold in 200 Th. Wasser. Man kann das Bad noch mit Wasser verdünnen; es wirkt dann langsamer, aber der Ton wird wärmer.

Nach Obernetter. 20 Th. Rhodanammonium, 2 Th. Fixirnatron, 1500 Th. Wasser und 1 Th. Chlorgold, gelöst in etwas Wasser (Phot. Corresp. 1868. S. 47).

Kreidegoldbad. Die Bilder werden gut gewaschen, dann in ein alkalisches Waschwasser (10 g Soda auf 1 Liter Wasser) und schliesslich wieder in reines Wasser gelegt, worauf man in das Kreidegoldbad (1 Liter Wasser, 10 g Kreide, 0,5 g Chlorgold) bringt (Dr. Miethe, Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1894. S. 431).

Soda-Goldbad. Die gewaschenen Copien kommen in ein Bad von 300 ccm Wasser, 18 g doppeltkohlensaurem Natron, 5 bis 10 ccm Chlorgoldlösung (1:100). Die Töne werden warm braun bis blauschwarz (Dr. Stolze, Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1894. S. 431). Das Bad ist nur einige Stunden haltbar.

1) Vergl. Valenta „Die Prüfung der für den Auscopirprocess bestimmten Emulsionspapiere“ (Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1896. S. 242).

E. Bühler in Mannheim empfiehlt für sein Celloïdinpapier nachstehendes Goldbad mit getrennter Fixage, welches sehr schöne und haltbare Töne gibt und besonders häufig verwendet wird. Zur Haltbarkeit eines Bildes gehört eine reichliche und richtige Vergoldung, gutes Ausfixiren, schnelles und gutes Waschen.

No. I. 5000 dest. Wasser,
200 g doppelt geschmolzenes essigsaures Natron.

No. II. 1000 dest. Wasser,
20 g Rhodanammonium.

Beide Lösungen werden getrennt in Vorrath gehalten.

Zwei Stunden vor dem Gebrauche mischt man zu

500 g No. I
100 g No. II,

schüttelt gut um und fügt in kleinen Portionen unter Schütteln 30 g Chlorgoldlösung (1:100) hinzu. Die Vergoldung dauert 8 bis 12 Minuten. Der Rhodanzusatz kann etwas verstärkt werden, bis 130 g. Das Goldbad kann mehrmals durch Goldzusatz verstärkt werden, indem man zwei Stunden vor dem Gebrauche

100 g No. I
und 20 „ No. II

hinzu gibt, schüttelt, und 20 g Chlorgoldlösung (1:100) hinzusetzt.

Die Zusammensetzung des Goldbades, ebenso die Verstärkung desselben kann auch längere Zeit vorher wie angegeben vorgenommen werden, nur dauert dann die Vergoldung ein wenig länger.

Zwei bis dreimal soll das verstärkte Bad gebraucht werden, bei längerem Gebrauche läuft man leicht Gefahr, dass eine Partie Bilder sich in den Weissen roth färbt und rothe Flecken zum Vorschein kommen (Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1894).

Tonfixirbäder. Dieselben sind Gemische von Fixirnatron, Chlorgold nebst Bleisalzen, welche den Tonungsprocess begünstigen; auch Säuren (Citronensäure, Borsäure) beschleunigen den Vergoldungsprocess. Mitunter wird auch Rhodanammonium zugesetzt. Ein einfaches Tonfixirbad ist das von E. Valenta (Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1894. S. 266).

Man löst in 1000 Theilen destillirtem Wasser:

Bleinitrat . . . . 10 Th.
Fixirnatron . . . . 200 „

und fügt vor dem Gebrauche

Chlorgold-Lösung (1:100) . . . . . 50 „

hinzu.

Das Bad ist nach der Herstellung sofort verwendbar, jedoch ist zu bemerken, dass die ersten Copien weniger hübsch tonen, weshalb es gut ist, zuerst ein oder zwei Ausschussbilder darin auszufixiren, bevor man eine grössere Auflage von Copien tont. Wenn das Bad infolge starker Ausnützung anfängt, langsamer zu arbeiten und den Copien zweifarbige Töne gibt, so ist es am besten, man nimmt ein neues Bad, was bei der Einfachheit der Herstellung und guten Haltbarkeit der ersten Lösung mit keinen Unbequemlichkeiten verbunden ist.

Sind diese Bäder allzulange gebraucht und an Gold erschöpft, so tritt sogen. Schwefeltonung ein, welche unhaltbare Bilder liefert.

2. Fixiren.

Das Fixiren der vergoldeten Chlorsilber-Collodion-Copien muss in schwachem Fixirnatron erfolgen; man verwendet Lösung 1:20 bis 1:30 (nicht stärker). Dann wäscht man gut aus. Bei den im Tonfixirbade behandelten Bildern ist das nachträgliche Fixiren nicht nöthig.

Die Weissen der Bilder enthalten keine Spur Silber, welches sich in Albuminbildern bei sorgloser Behandlung nicht selten vorfindet.

Es ist empfehlenswerth, die fixirten Chlorsilber-Collodionbilder, nach reichlichem Waschen, noch vor dem Trocknen auf Carton aufzuziehen, weil sie nach dem Trocknen leicht brüchig werden. Ueberhaupt sind Collodionbilder sorgsam vor Brechen und Knicken zu bewahren.

Die Bilder trocknen — falls man gewöhnliches Celloïdinpapier benutzt — mit hübschem Glanz auf und können aber noch heiss satinirt werden [1]).

F. Diapositive und Opalbilder mittels Chlorsilber-Collodion.

Bedeckt man die vorher gut albuminirten oder gelatinirten Gläser mit Chlorsilber-Collodion, exponirt die völlig trockene Platte im Copirrahmen, bis ein kräftiges Bild sichtbar ist, vergoldet und fixirt dann, so erhält man schöne transparente Opalglasbilder, Positive für die Laterna magica, Stereoskope etc., welche wohl sehr zart sind, aber nur schwierig mit jener grossen Brillanz hergestellt werden können, welche Chlorsilbergelatine-Bilder leicht erreichen.

---

1) Die Collodionhaut kann man auch durch eine Schicht von Flohsamenschleim vor Verletzungen schützen und ihr Geschmeidigkeit geben. Man zieht die gewaschenen Abdrücke vor dem Trocknen durch einen filtrirten Aufguss von 15 Th. Wasser auf 1 Th. Flohsamen (Semen Psylii), welchem man etwas Spiritus und Glycerin zusetzen kann (Phot. Archiv. 1884. S. 237).

Auch auf Elfenbein[1]) oder auf Wachsplatten[2]) können Chlorsilber-Collodioncopien hergestellt werden.

III. Ueberziehen von Glasplatten mit Chlorsilber-Collodion.

Man überzieht die Glasplatten mit einer mässig dicken Gelatinelösung (1:20 bis 1:50) oder Albuminlösung (1:4), um das Haften des Collodions zu erleichtern und das Aufsaugen hygroskopischer Salze zu begünstigen; mitunter wird bei der Herstellung von Opalbildern etwas Chlorsalz zur Gelatine gegeben[3]).

Hierauf überzieht man mit Chlorsilber-Collodion, trocknet und exponirt im Copirrahmen. (Ueber Ammoniak-Räuchern s. S. 497.)

Der Copirrahmen wird dem Tages- oder Sonnenlichte, wie bei Albuminpapiercopien ausgesetzt, bis das Bild sehr kräftig erschienen ist.

Im Allgemeinen werden die Copien im zerstreuten Tageslichte schöner als in der Sonne. Druckt man auf Milchglas, so copirt man doppelt so lange als für Eiweisspapier, für Transparentbilder auf Glas noch länger.

Hierauf legt man die Platte direct in folgendes Goldbad (Monckhoven, Liébert u. A.): 1000 Th. Wasser, 15 Th. Schwefelcyanammonium, 1 Th. Fixirnatron, wozu 1 g Chlorgoldkalium, gelöst in 10 ccm Wasser, allmählich gegeben werden; die Mischung ist anfangs roth, entfärbt sich aber nach 2 bis 3 Stunden; sie ist lange haltbar und genügt für viele Bilder.

Nach Geymet[4]) erhält man schwarzblaue Töne mit 1000 Th. Wasser, 20 Th. Schwefelcyanammonium, 1 Th. Chlorgoldnatrium. Mehr rothe Töne mit 1000 Th. Wasser, 120 Th. Fixirnatron, 60 Th. Kochsalz und 1 Th. Chlorgoldnatrium.

Auch Platin- und Iridiumchlorid wurde zum Tonen verwendet (Abney, Yearbook of Phot. 1876. S. 39). Man lässt die Platte im Bade 2 bis 10 Minuten, je nachdem man eine weniger oder stärker blaue

---

1) Simpson übergoss Elfenbein direct mit Chlorsilber-Collodion (Phot. News. 1868; Phot. Archiv. 1868. S. 308). Duncan polirte das Elfenbein zuerst mit Zinnasche und Waschleder, tauchte in dünnen Spirituslack, trocknete, überzog mit 1 Th. Zucker, 2 Th. Gelatine und 10 Th Wasser und dann mit Chlorsilber-Collodion (Phot. Archiv. 1868 S. 308).

2) Altmann aus Wien nahm 1870 ein Patent zur Herstellung von Bildern auf Wachsplatten, welche mit Firniss, dann mit Gelatine und Chlorsilber-Collodion bedeckt waren (Phot. News. 1873. S. 17).

3) Liébert benutzt: 1000 ccm Wasser, 25 g Gelatine, 2 g Chlorstrontium; filtriren und warm auf die matte Opalglasseite auftragen; Ueberschuss abfliessen lassen; gibt reinere Schichten als Eiweiss (Liébert, La photogr. en amerique. 1878. S 240).

4) Phot. Archiv. 1878. S. 60.

Färbung wünscht; im Sommer geht das Färben rascher vor sich. Die Platte wird dann in Fixirnatron (1:10 oder 1:30) gelegt[1]), gut gewaschen und getrocknet.

Das Aussehen der trockenen Copie ist braun oder bläulich, je nach der Stärke der Färbung im Goldbade. In allen Fällen ist das Bild schön transparent, selbst in den Schwärzen, und ausgezeichnet für Vergrösserungen geeignet.

Selbstverständlich firnisst man die Bilder mit „Negativlack" vor dem Gebrauche.

A. Uebertragung von Chlorsilber-Collodionbildern auf andere Flächen.

Das Bild bei Chlorsilber-Collodionpapier sitzt im Collodionhäutchen und kann mit heissem Wasser abgelöst und übertragen werden, wenn man das Papier, worauf das Chlorsilber-Collodion aufgetragen wurde, zuvor mit einer Gelatineschicht überzog. Diese Methode, welche schon Ende der siebziger Jahre bekannt war, tauchte im Jahre 1895 wieder in der Praxis auf und Abziehpapiere mit Chlorsilber-Collodion wurden Handelsartikel[2]).

Wird Rohpapier mit einer Auflösung von Gummi und Dextrin überzogen und dann Chlorsilber-Collodion aufgetragen, so löst sich das Chlorsilberbild schon in der Kälte im Wasser ab und kann leicht übertragen werden.

Eine sehr hübsche Anwendung erlaubt das Chlorsilber-Collodion, wenn man es auf gelatinirtes Papier (1 Gelatine auf 100 Wasser) aufträgt und das fertig gemachte Bild mit heissem Wasser ablöst[3]). Das Collodionhäutchen mit dem Bild schwimmt ab und kann nun auf Glas, Porcellan, Milch-, Opalglas, künstliches oder wirkliches Elfenbein übertragen werden. Zu diesem Zwecke wird die Collodionhaut schliesslich in kaltes Wasser gegeben; das Porcellan etc. wird zuvor mit Gelatinelösung (1:50) überzogen, die Collodionhaut unter dem Wasser unterfangen. Man trocknet langsam in einem kühlen Raume.

Reproductionen nach Waffen, Medaillen, Goldschmiedearbeiten mit dem den Originalen eigenen Metallglanz erhält man durch Uebertragen der Schicht auf Gold- oder Silberpapier[4]).

Glasdiapositive für Projectionsapparate, Vergrösserungen oder für Negativreproduction werden in der Regel schärfer, wenn man die Bilder auf Uebertragungspapier herstellt und dann auf Glas überträgt, als wenn man sie direct auf Spiegelglas herstellt, weil letzteres nicht selten uneben ist.

---

1) Liesegang empfahl 1884 die Chlorsilber-Collodionbilder durch Eintauchen in gesättigte Kochsalzlösung während 5 Minuten zu fixiren. Der Vortheil soll sein, dass die Bilder nicht angefressen werden, dass man sie nur wenig überzucopiren und sehr schwach zu vergolden braucht (Phot. Archiv. 1884. S. 315). Jedoch hat sich dies Fixirmittel ebensowenig wie schwefligsaures Natron bewährt.

2) Vergl. Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1896. S. 511; eine Schilderung dieser Abziehmethoden gab Dr. Lederer in seiner Broschüre „Das Uebertragen von Photographien mittels Chlorsilber-Collodionpapier".

3) Krippendorf, Phot. Archiv. 1870. S. 94; 1872. S. 97.

4) Geymet, Phot. Archiv. 1878. S. 67. Phot News. 1878. S. 196.

Nach Liesegang verfährt man folgendermassen:

Das Collodion wird auf das auf einen Holzrahmen geklemmte gelatinirte Papier aufgegossen. Die Behandlung ist genau dieselbe, wie vorhin beschrieben; für Diapositive auf Glas muss man nur sehr viel kräftiger copiren als für Bilder auf Emailglas, Elfenbein, Porcellan u. dergl.

Man übergiesst die Platte oder Fläche, worauf das Bild übertragen werden soll, mit Gelatinelösung und lässt trocknen. Der Bequemlichkeit halber kann man die Gelatine in Essigsäure auflösen, es ist dann nicht nöthig zu erwärmen.

Das noch feuchte Bild legt man in eine Schale mit heissem Wasser (ungefähr 80 Grad), bis sich die Ränder des Häutchens ablösen.

Dann legt man die gelatinirte Platte in eine Schale mit kaltem Wasser, bringt die an dem Papier noch anhängende Collodion-Bildschicht mit dem Papier gleichfalls in diese Schale, das Papier abwärts, und zieht vorsichtig das Papier unter der Collodionschicht fort. Nachdem man etwa unter der schwimmenden Schicht befindliche Luftblasen entfernt hat, hebt man die gelatinirte Platte und fängt mit ihr die Bildschicht auf, streicht diese glatt, und hebt beides zusammen aus dem Wasser, wonach man trocknen lässt.

Diese Manier erfordert einige Uebung, leichter gelingt es auf folgende Weise:

Man tränkt glattes Papier mit einer Mischung von Copalfirniss und Aether und lässt dies einige Tage trocknen (sogen. Transportpapier).

Man legt das Bild, dessen Ränder man beschnitten, nach dem Auswaschen mit der Bildseite auf ein solches Transportblatt, taucht es damit in heisses Wasser und zieht das Collodionpapier, nachdem die Gelatine sich gelöst hat, davon weg. Nunmehr bringe man das Transportblatt mit dem Bilde abwärts unter kaltem Wasser auf die gelatinirte Platte (Porcellanfläche etc.), hebt alles zusammen heraus, entfernt das Transportblatt, nachdem man mit Hilfe eines Kautschukquetschers (Fig. 180) die Luftblasen weggestrichen.

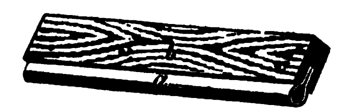


Fig. 180. Quetscher.

Nach Ost legt man zur Uebertragung das Collodionpapier mit der Schicht auf sogen. „Glaspapier“ (d. i. Papier mit Copalfirniss bestrichen, wie man es zum Durchpausen benutzt), presst an, legt in warmes Wasser und schiebt das Papier ab. Das Glaspapier mit dem Collodionhäutchen wird sodann auf eine Glasplatte gebracht, mit einem Pinsel von der anhaftenden Gelatine befreit und das Collodionbildchen auf Carton, Milchglas etc. gelegt, welche man zuvor mit warmer Gelatinelösung (1:25) bestrichen hat; man drückt das Bildchen an, nachdem man gefettetes Papier darüber gelegt hat, und presst dadurch die überflüssige Gelatine heraus.

Geymet stellt „Alabasterpapier“ als Unterlage für Chlorsilber-Collodion her, durch Verreiben von 100 Th. Barytweiss in einer Lösung von 20 Th. Gelatine in 900 Th. Wasser. Das Papier wird feucht auf Glas gespannt, die Ränder umgebogen und angeklebt und die Gelatinemischung aufgegossen. — Statt Barytweiss kann man Kobaltblau (gibt Bilder mit Mondscheineffect), Eisenoxyd oder Blutstein (für Terracottabilder) etc. nehmen.

Das „Alabasterpapier“ dient auch als Uebertragungspapier.

Geymet überträgt Chlorsilberbilder in folgender Weise[1]):

Man legt das getonte und fixirte Bild in eine mit warmem Wasser (von nicht über 80 Grad C.) gefüllte Schale. In 2 bis 3 Minuten löst sich die Collodionschicht

1) Phot. Archiv. 1878. S. 67. Phot. News. 1878. S. 196.

vom Papier herunter; wenn sie sich an den Ecken abhebt, ist es Zeit, das Bild zu übertragen. Man nimmt das Papier mit dem Bilde (ohne es abzulösen) aus dem Bade; das Häutchen an sich ist viel zu dünn, um damit etwas zu beginnen, es muss daher am Papier gelassen werden.

Das Ganze legt man, mit der Collodionschicht nach unten, auf eine Spiegelplatte, die rundum 1 cm kleiner ist als das Bild. Den überstehenden Rand des Papieres schlägt man um die Platte. Das nasse Papier drückt man mit der Hand an, um die Luftblasen zu vertreiben. Nun wendet man die Platte um, und löst das Papier allein ab, sodass die Collodionschicht auch auf der Bildseite an der Platte bleibt.

Das Bild ist jetzt nicht klar, weil die Schicht von Barytweiss darauf liegt, welche die Trennung desselben vom Papier ermöglicht hat. Um diesen Schleier fortzunehmen, reibt man das Bild leicht mit einem in warmes Wasser eingetauchten Baumwollbausch ab. Das Collodion ist ziemlich widerstandsfähig und hält mehr Reibung aus als man glauben möchte. Es darf keine Spur von Weiss auf dem Bilde zurückbleiben, auch nicht auf der Rückseite. Darauf spült man das Glas von der Bild- und von der Rückseite her unter dem Wasserkrahnen ab.

Man feuchtet ein Blatt weisses gewöhnliches Papier von der Grösse der Spiegelscheibe mit Wasser an, legt es glatt auf das Collodion und entfernt durch Drücken mit der Hand die Luftblasen. Die um die Spiegelscheibe zurückgeschlagenen Ränder der Collodionschicht schlägt man jetzt um das Papier und zieht dies mit dem Bilde von der Spiegelscheibe ab. Dann legt man es mit der Bildseite nach oben auf dieselbe Scheibe und spült das Häutchen unter einem Wasserstrahl ab. Das Abreiben mit Baumwolle ist hierbei nicht erforderlich, weil an dieser Seite kein Barytweiss gesessen hat.

Nun kommt der Uebertrag des Bildes auf seine definitive Grundlage. Dies kann ein Stück Silber- oder Goldpapier sein, eine Elfenbeintafel, eine Email- oder Porcellanplatte, ein Milchglas oder eine farblose Spiegelglasplatte, wenn man ein Transparentbild oder ein Positivcliché daraus machen will.

Diese definitive Unterlage wird vor dem Uebertragen mit einer Gelatineschicht versehen; dieser Ueberzug muss auf festen Flächen, also auf Glas, Porcellan oder Email erst trocknen; auf Papier aber nicht. Nehmen wir den ersten Fall an.

Man löst 6 bis 7 g Gelatine in warmem Wasser und filtrirt die Lösung durch Papier. Man muss warten, bis sie lauwarm geworden, denn das ist das einzige Mittel, um Luftblasen zu vermeiden.

Die Lösung giesst man wie Collodion auf die gereinigte Platte; ein Ueberzug reicht aus. Man stellt die Platte sogleich in etwas geneigter Lage (fast senkrecht) auf Saugpapierstreifen. Im Winter muss man die Platte vor dem Gelatiniren erwärmen. Wenn die Gelatine erstarrt ist, nimmt man die dicke Partie, die sich am Abflussrande gebildet hat, fort.

Die convexen Emailplatten und die Convexgläser taucht man ganz in die Gelatine ein, dann legt man sie mit der Convexseite nach oben auf Saugpapier. Die Gelatine muss vollständig trocknen.

Kurz vor dem Uebertragen taucht man die gelatinirte Platte ganz kurze Zeit in kaltes Wasser, um nur die oberste Fläche der Schicht einzuweichen. Sodann legt man das Papier mit dem Bildhäutchen, letzteres nach unten, auf die Gelatineschicht, drückt mit der Hand das überschüssige Wasser aus, und legt die Platte ruhig zum Trocknen hin, ohne das Bild zu verschieben. Schliesslich hebt man das weisse Papier ab und das Bild ist fertig.

Auf Gold- oder Silberpapier überträgt man das Bild in folgender Weise:

Man legt das Papier auf eine reine Spiegelplatte, und benetzt es ganz leicht mit einem eben feuchten Pinsel. Dann wendet man es um und streicht mit der Bürste eine ganz dünne Gelatineschicht auf die glänzende Seite. Daneben hat man das auf beiden Seiten gewaschene Bildhäutchen auf einer Glasplatte liegen. Man legt das gelatinirte Gold- oder Silberpapier darauf und drückt es mit feuchter Baumwolle an, um die Ausdehnung des Papieres zu erleichtern und das Entstehen von Falten zu verhüten. Die Gelatine verbindet sich mit dem Collodion. Man wendet das Bild dann um und lässt es auf einer reinen Glasplatte liegend trocknen. Während der ersten 5 bis 6 Minuten beobachtet man das Bild und durchbohrt mit einer Nadel die sich fast stets bildenden Luftblasen. Ehe man das Bild aufklebt, retouchirt man es mit einer Mischung von Tusche und Carmin; dann legt man es auf ein Brettchen, biegt die Ränder des Papieres zu einer Schale auf und überzieht es mit einer gleichtheiligen Mischung von Bernsteinfirniss und Chloroform. Dann satinirt man das Bild und reibt es mit Cerotin ein. Durch das Firnissen verlieren die Bilder den nicht gerade angenehmen Metallglanz.

Bilder auf Emailtafeln. Diese Bilder sehen ebenso hübsch aus wie in Email eingebrannte Bilder, sind aber nicht so haltbar wie diese.

Die Emailplatte wird in der angegebenen Weise gelatinirt. Man bringt das Bildhäutchen in Wasser, wo es an der Oberfläche schwimmt. Dann legt man die Emailplatte auf einen gekrümmten Blechstreifen (um sie nicht mit den Fingern angreifen zu müssen), bringt sie damit unter das Bildhäutchen und hebt sie damit aus dem Wasser. Man bringt sämmtliche Falten dadurch weg, dass man mit dem nassen Finger über das Häutchen fährt, so lange, bis es überall klebt.

Nach dem Trocknen und Coloriren taucht man das Bild in eine mit Bernsteinfirniss gefüllte Schale. Dieser trocknet sofort und gibt dem Bilde grossen Glanz und bedeutende Festigkeit.

B. Uebertragene Collodionbilder zu coloriren.

Wharton Simpson theilte in den Photographic News[1]) hierüber Nachstehendes mit:

Vermittelst Simpson's Chlorsilber-Collodionverfahren wird ein durchsichtiges Collodionpositiv auf einer vorher mit Wachs überzogenen Spiegelplatte dargestellt; es darf nicht zu kräftig sein und muss einen warmen Ton haben. Man spült es gut ab und lässt es trocknen. Das Bild wird nun mit weiss gefärbter Gelatine bedeckt. Ein Theil Gelatine wird in sechs Theilen Wasser gelöst und mit so viel feuchtem chinesisch Weiss versetzt, dass die Masse weiss und opalartig wird. Nachdem man diese Flüssigkeit auf das Bild gegossen, legt man es ganz wagrecht hin, bis es trocken geworden. Dann colorirt man es mit Wasser- oder Staubfarben. Wenn man nur die richtigen Farben aufträgt, so wird man selbst bei wenig Geschick sehr hübsche Effecte erhalten. Durch die weisse Gelatine wird die Wirkung der Farben gemässigt und harmonisch gemacht Die Farben müssen aus demselben Grunde ziemlich warm gewählt werden. Bei Anwendung von Wasserfarben ist es gut, die Gelatine vorher mit Rohcollodion zu übergiessen. Bei Staubfarben ist dies nicht nöthig; es genügt, auf die Gelatine zu hauchen, die Farben haften dann sehr gut. Erscheinen sie in der Durchsicht nicht lebhaft genug, so überzieht man die Malerei mit Benzinfirniss und trägt neuerdings Farben auf. Sodann übergiesst man das Bild mit Rohcollodion, trägt eine zweite

1) Auch Phot. Archiv. 1865. S. 360.

Gelatineschicht auf und lässt trocknen. Nach dem Trockenwerden legt man ein Stück feuchtes Papier darauf, das man fest andrückt, um Luftblasen zu vermeiden. Es bleibt nun nichts weiter zu thun, als die Ränder des Bildes nach dem Trocknen mit einem scharfen Messer zu durchschneiden und das Bild vom Glase abzulösen. Man hat dann ein brillant colorirtes Miniaturbild mit höchst glänzender Oberfläche.

Wenn die Gelatinelage zu dünn ist oder zu wenig weisse Farbe enthält, ist grössere Sorgfalt beim Manipuliren nothwendig, da die Farbe dann stärker durchscheint. Je dicker die Gelatine und je mehr weisse Farbe darin, um so wärmere Farben sind anzuwenden. Immerhin ist zu beachten, dass die Farben nach dem Uebertragen des Bildes viel lebhafter erscheinen, als auf dem Glase. Oft ist es besser, anstatt des weissen Papieres sahnefarbenes zu nehmen.

IV. Chlorsilber-Collodion mit Entwickelung.

1. Entwickelung von schwach copirten Bildern auf Chlorsilber-Collodion, welches mit überschüssigem Silbernitrat präparirt und eigentlich zum Auscopiren bestimmt ist.

Wie bereits auf Seite 56 und 491 angegeben wurde, ist es seit langer Zeit bekannt, dass schwach copirte Bilder auf Chlorsilber-Collodionpapier sich mittels gewisser Entwicklersubstanzen weiter entwickeln lassen. Man kann copiren bis das Bild etwa zu ein Viertel oder zur Hälfte auscopirt ist und die Lichter schon am Papiere sichtbar sind.

Die ersten eingehenden Versuche über die Entwickelung von Lichteindrücken auf Chlorsilber überhaupt, stellte W. G. Miers im August 1857 an[1]). Er arbeitete mit Papieren, welche er mit organischen Salzen oder anderen Substanzen und etwas Chlorammonium imprägnirte, in Silbernitratlösung badete, trocknete und unter einem Negativ einige Secunden belichtete; dann wurden verschiedene Entwickler versucht.

Wurde das Papier mit einer ammoniakalischen Guajaclösung, welcher etwas Traubenzucker und Salmiak beigegeben war, präparirt, so reducirte Eisenvitriol an den belichteten Partien intensiv schwarzes, an den unbelichteten aber weisses metallisches Silber. Pyrogallol schwärzte Alles. Gallussäure aber reducirte nur an den belichteten Stellen das Bild. Das Guajac konnte Miers bei seinen Versuchen mit ähnlichem Erfolg durch das Acetat, Citrat, Tartrat, Oxalat, Benzoat, Succinat und Formiat des Ammoniaks ersetzen.

Ein mit wässeriger, Chlorid haltender Gelatine überzogenes Papier mit Silbernitrat gebadet, gab mit Gallus-Entwickelung ein rothes Bild. Als der Gallussäure-Lösung etwas essigsaures Ammoniak (neutrales) zugesetzt worden war, entwickelte sich das Bild schwarz.

Von den verschiedenen Chloriden hatten bei diesen Versuchen nicht alle den gleichen Effect; Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbarium verhielten sich ziemlich ähnlich, andere aber (z. B. Quecksilberchlorid) nicht. Es war aber auch nicht gleichgiltig, ob das Bild mit Gallussäure und Ammoniumacetat oder einem anderen Acetat (z. B. Zinkacetat) entwickelt wurde; das Ammoniumsalz wirkte am energischsten.

Das Resultat der Versuche wurde sehr beeinflusst durch die bei der Präparation des Papieres verwendete organische Säure und deren Quantität, durch die Expositionszeit, durch die Natur des Bindemittels (Kleister, Gelatine, Albumin, Collodion etc.). Auch ein Säurezusatz (z. B. Essigsäure) im Gallus-Entwickler war von auffallender Wirkung. Die Bilder wurden mehr roth, als mit reiner Gallussäure-Lösung, Gallus-

1) Journ. of the Phot. Soc. of London. 1858. Bd. 4, S. 19.

säure mit ameisensaurem Ammoniak oder mit guajacsaurem Ammoniak reducirte auch das nicht belichtete Silber, aber mit weisser Farbe; die Salze der Essigsäure, Citronensäure zum Gallus-Entwickler gesetzt, veranlassten nicht irgend eine Wirkung auf das unbelichtete Chlorsilber.

Zusatz von Jodsilber wirkte nach Miers verzögernd. Diese Arbeit Miers' hat wohl keinen unmittelbaren Bezug auf die „chemische Entwickelung" des Lichtbildes. Bei den betreffenden Versuchen wirkte das im Ueberschuss vorhandene Silbernitrat im Verein mit der Gallussäure als „physikalischer Entwickler"; die neutrale Gallussäure reducirt nämlich gar nicht Chlorsilber, auch nicht belichtetes, und wenn Miers von einer Reduction des Chlorsilbers spricht, so ist dies irrthümlich, denn die Ausscheidung von reducirtem Silber rührt (vielleicht die Gallus-Entwickelung mit ammoniakalischer Guajac-Lösung ausgenommen) von zersetztem Silbernitrat her.

Für Celloïdinpapier und andere Chlorsilber-Collodionpapiere (zum Auscopiren) wurden diese Verhältnisse eingehend von E. Valenta studirt und in „Photographische Correspondenz" (1892. S. 125; auch Eder's Jahrbuch für 1893. S. 53) publicirt.

Man kann saure Lösungen von Gallussäure verwenden[1]), besser ist nach Valenta eine Mischung von:

A. 10 g Hydrochinon in 100 ccm Wasser,

B. 100 „ Natriumsulfit, 500 ccm Wasser und 5 g Citronensäure.

Man mischt 50 ccm von A mit 50 ccm B und fügt 100 ccm Wasser zu. Man entwickelt durch ungefähr 10 bis 15 Minuten; spült mit Wasser ab und bringt in ein Tonfixirbad (s. S. 502).

Oder: 1000 ccm Wasser, 100 g Natriumsulfit, 10 g Pyrogallol, 11 g Citronensäure.

Man kann auch Pyrocatechin in ähnlichen Mischungsverhältnissen nehmen (Valenta a. a. O.), oder Paraamidophenol (Hanneke, Eder's Jahrb. für 1894. S. 425).

Diese Entwickelungsmethoden geben bei geschickter Durchführung wohl gute Resultate (falls man frische Chlorsilberpapiere benutzt), jedoch ist es sehr schwierig, den Tonungsprocess, sowie die harmonische Vertheilung von Licht und Schatten hierbei zu controlliren.

2. Entwickelung des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber-Collodion, welches nicht zum Auscopiren bestimmt ist.

Russel, der Entdecker der chemischen Entwickelung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber untersuchte zwar auch das Chlorsilber, jedoch ohne günstigen Erfolg. Er schreibt[2]): „Chlorsilber-Collodion mit alkalischem Entwickler (Pyrogallol) gab ein Bild, welches rasch verschleierte"; fügt aber selbst hinzu, dass er das Chlorsilber noch nicht recht zu behandeln wisse.

Sutton, welcher die Versuche wiederholte[3]), konnte auf Chlorsilber nicht eine Spur eines latenten Lichtbildes erhalten.

Berkeley, welcher sich in neuerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigte[4]), erhielt, wie aus seinen Notizen hervorgeht, nicht entscheidende Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass er mit alkalischem Pyrogallol entwickelte, und dem-

1) Z. B. Lebiedzinsky's Recept (Phot. Corresp. 1892. S. 126): 1000 ccm Wasser, 4 g Gallussäure, 6 g Citronensäure, 20 g Natriumacetat, 15 bis 20 ccm Bleinitrat-Lösung (1:10). Filtriren. 8 Tage haltbar.

2) Phot. Archiv. 1867. S. 41; aus Phot. News.

3) Brit. Journ. 1871. S. 379.

4) Brit. Journ. 177. S. 202. Phot. News. 1880. S. 238.

zufolge nicht weiter als Russel kam, sowie auch seine Ansicht, dass der Hydrosulfit-Entwickler für Chlorsilber besonders geeignet sein dürfte, nicht zutrifft.

Die ersten genauen Untersuchungen über das Verhalten von Chlorsilber-Collodion und Chlorsilber-Gelatine machten der Verfasser und Pizzighelli und publicirten die Resultate im Januar 1881 in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissen schaften in Wien (II. Abth. Januarheft 1881); erweitert erschienen diese Untersuchungen in der Broschüre: „Die Photographie mit Chlorsilber und chemischer Entwickelung" von Eder und Pizzighelli (Wien 1881).

Die Photographie mittels Chlorsilber-Collodion und chemischer Entwickelung des Bildes hat bis jetzt fast keine Anwendung gefunden, während Chlorsilber-Gelatine vielfach zu Transparentpositiven und Papierbildern benutzt wird. Trotzdem verdient dieser Collodionprocess alle Beachtung.

Chlorsilber-Collodionemulsion kann mit überschüssigem Silbernitrat oder mit überschüssigem löslichen Chlorid dargestellt werden. In ersterem Falle schwärzt es sich schneller am Tageslichte und gibt auch mit Anwendung von Entwickelungsflüssigkeiten rascher ein Bild (neigt jedoch mehr zu Schleiern). Wird jedoch das mit überschüssigem löslichen Chlorid dargestellte Chlorsilber-Collodion mit Tannin, Gallussäure, Morphinacetat etc. behandelt[1]), so steigt seine Empfindlichkeit bedeutend; diese Art von Emulsion ist leichter als die mit Silbernitratüberschuss zu behandeln.

Die Entwickler für Chlorsilber dürfen nicht so starke Reductionsmittel sein, als wie für Bromsilber. Es wirkt z. B. schon Pyrogallol-Lösung für sich allein als Hervorrufer, Pyrogallol und Natriumcarbonat (welches bei Bromsilber zu schwach reducirend wirkt) entwickelt das Bild schon kräftig. Grössere Empfindlichkeit als die genannten geben Ferrocitrat oder Hydrochinon und Ammoniumcarbonat.

Als chemische Entwickler für Chlorsilber-Collodion sind ferner mehr oder weniger gut wirksam: Hämatoxylin und Ammoniumcarbonat, Gallussäure oder Tannin und Ammoniak, essigsaures, bernsteinsaures Eisenoxydul und weinsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

Ueber die entwickelnde Wirkung von Gallussäure oder Pyrogallol und Silbernitrat s. S. 491.

Als gute Vorschrift Collodionemulsion mit überschüssigem löslichen Chlorid herzustellen, empfiehlt der Verfasser folgendes: 4 g krystallisirtes Chlormagnesium (oder eine entsprechende Menge Chlorlithium oder Chlorcalcium (s. S. 493) werden mit 20 ccm Alkohol in einer Reibschale angerieben und dann 50 ccm 2procentiges Rohcollodion (und event. 30 ccm Aether, sobald die Mischung schleimig wird) zugesetzt; schliesslich fügt man 5 bis 15 Tropfen Königswasser (s. S. 385) zu. Andererseits löst man 4 g Silbernitrat in 3 ccm heissem Wasser, fügt 20 bis 30 ccm warmen Alkohol und dann 50 ccm 2procentiges Rohcollodion zu. Das Chlorcollodion wird unter Schütteln allmählich in das Silbercollodion gegossen. Man lässt einen Tag unter mehrmaligem Schütteln stehen und fällt mit Wasser, wie auf Seite 408 bei Bromsilber-Collodion angegeben ist.

Die gewaschene und getrocknete Emulsion wird in Aetheralkohol im Verhältniss von 5 g pro 100 ccm gelöst und durch Baumwolle filtrirt, oder man verfährt, wie auf S. 420 angegeben ist (Verdrängen des Wassers mit Alkohol).

---

1) Diese Substanzen wurden entweder unmittelbar der gelösten Collodionemulsion zugesetzt, oder die Platten wurden mit der reinen Emulsion überzogen und nach dem Erstarren der Schicht in Lösungen derselben gebadet. Die letzterwähnte Methode gab im Allgemeinen bessere Resultate.

Diese Emulsion wird auf albuminirte Platten aufgegossen; nach dem Erstarren der Schicht taucht man in ein Bad von Albumin (s. S. 400) oder Tannin (s. S. 398) oder Pyrogallol (s. S. 398) etc.

Zur Entwickelung dieser Platten dient der Ferrocitrat-Entwickler, den man durch Mischen von Ammoniumcitrat und Eisenvitriol herstellt.

Der Ferrocitrat-Entwickler wird folgendermassen hergestellt:

1. Bereitung der Ammoniumcitrat-Lösung. In einer geräumigen Porcellanschale werden in der Wärme 600 g Citronensäure in 2 Liter Wasser gelöst.

Diese Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, oder ganz schwach alkalisch gemacht (hierzu sind ungefähr 300 ccm Aetzammoniak nothwendig, welches Quantum jedoch mit der Concentration desselben schwankt). Wurde durch Unvorsichtigkeit zu viel Ammoniak zugesetzt, so dass die Lösung sehr stark alkalisch reagirt, so erhitzt man dieselbe so lange, bis das überflüssige Ammoniak entwichen und die Flüssigkeit (nicht aber die Dämpfe, welche von der Flüssigkeit aufsteigen!!) neutral reagirt. Die Lösung enthält jetzt das neutrale citronensaure Ammoniak.

Hierauf werden 400 g Citronensäure und zur erkalteten Flüssigkeit so viel Wasser hinzugefügt, bis das schliessliche Volumen der Flüssigkeit 1 Liter beträgt. (Hierzu werden circa 400 ccm Wasser nothwendig sein.)

Die Flüssigkeit enthält jetzt etwas mehr Citronensäure, als zur Bildung von Biammoniumcitrat (anderthalbfach citronensaures Ammon) nothwendig ist. Sie ist als Normallösung zu betrachten, und es kann nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden, dass willkürliche Veränderungen der Vorschrift das Gelingen unseres Processes gänzlich in Frage stellen.

Diese Lösung wird in Vorrath hergestellt und hält sich auch ohne weitere Vorsichtsmassregeln in geschlossenen Flaschen unbegrenzt lange.

Bei grosser Wärme kann es zuweilen vorkommen, dass sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem weissen Schimmel bedeckt, welcher aber der Qualität des damit gemachten Entwicklers durchaus nicht schadet; übrigens kann die Schimmelbildung durch Zusatz von ein wenig verdünnter Carbolsäure verhindert werden.

2. Darstellung der Eisenvitriollösung. Es werden 100 g Eisenvitriol in 300 ccm Wasser gelöst und, um die Ausscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden, vorsichtshalber 2 bis 4 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Diese Lösung muss in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, wenn sie nicht durch Oxydation verderben soll.

Kurz vor dem Gebrauche werden die Lösungen, deren Darstellung oben angegeben wurde, in folgendem Verhältniss gemischt und zwar:

90 ccm Ammoniumcitrat,
30 „ Eisenvitriol und
6 „ Chlornatriumlösung (1:30).

Das Gemisch erscheint vollständig klar und setzt unter keinen Umständen irgend einen Niederschlag ab. Dies geschieht auch dann nicht, wenn unrichtige Mischungsverhältnisse eingehalten werden, in welch letzterem Falle bei dem für Bromsilber bestimmten Eisenoxalat-Entwickler eine Trübung oder ein bedeutender Eisensalz-Niederschlag entstehen würde. Die Farbe des Citrat-Entwicklers ist in frischem Zustande hellgrün und wird bei Luftzutritt mit der Zeit dunkler.

Der Hydrochinon-Entwickler gibt mehr röthliche Bilder.

Das Hydrochinon hält sich in trockenem Zustande ausserordentlich lange, zersetzt sich aber in wässeriger Lösung (namentlich bei Luftzutritt) schon nach wenigen Tagen sehr stark und verliert seine Wirksamkeit; wir stellten jedoch fest, dass eine



Lösung von Hydrochinon in Alkohol von 90 Procent monatelang unverändert bleibt, und deshalb empfehlen wir die Herstellung einer alkoholischen Vorrathslösung, und zwar: 10 g Hydrochinon in 200 ccm Alkohol.

Für den Hydrochinon-Entwickler kann folgende Vorschrift mit Vortheil verwendet werden:

Wasser	100—500 Vol.
Alkoholische Hydrochinon-Lösung (1:20)	4 „
Chlornatriumlösung (1:30)	12 „
Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1:30)	20 „

Dieser Entwickler entwickelt langsamer als der vorige, daher die Belichtungszeit erheblich und zwar 3 bis 4 mal länger genommen werden muss.

Abney stellt Chlorsilber-Collodion mit überschüssigem löslichen Chlorid und chemischer Entwickelung in folgender Weise her[1]): Man löst 20 Th. Chlorcalcium in 240 Th. warmem Alkohol ($d = 0,805$), fügt 5 Th. Pyroxylin und 240 Th. Aether zu. Andererseits löst man 50 Th. Silbernitrat in möglichst wenig Wasser, fügt 480 Th. heissen Alkohol und hierauf 10 Th. Pyroxylin und 480 Th. Aether zu. Man giesst nun unter Schütteln das Chlorcollodion in das Silbercollodion. Man fällt mit Wasser, wäscht und trocknet und löst wieder in Alkoholäther auf, kann sie aber auch ungewaschen verwenden, wenn man jede einzelne Platte wäscht und mit Präservativ übergiesst.

Als Entwickler dient Citrooxalat (nämlich 25 Th. oxalsaures Eisenoxydul in der Wärme gelöst in 100 Th. citronensaurem Kali und 480 Th. Wasser; nach dem Erkalten in verschlossenen Flaschen ziemlich lange haltbar). — Diese Emulsion gibt meistens Schleier, welche nach Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer 4 procentiger Kupferchlorid-Lösung pro 100 ccm Emulsion verschwinden.

Die mit diesem Chlorsilber-Collodion überzogenen Platten werden in einer Lösung von $^1/_2$ g Pyrogallol, 250 ccm Bier und einigen Gramm Zucker gebadet (vergl. diese Operation S. 397). Man trocknet dann. Die Platten kommen an Empfindlichkeit dem Bromsilber-Collodion nahe. — Die Farbe des Bildes ist schön schwarz und zu Collodion-Transportbildern geeignet. Wenn ein lebhafterer Ton gewünscht wird, so behandelt man mit 10 Th. salpetersaurem Uranoxyd, 10 Th. Ferridcyankalium, 500 Th. Wasser und $^1/_2$ Th. Goldchlorid.

Die Bilder können auch mit Hydrochinon und kohlensaurem Ammoniak entwickelt werden.

---

1) Phot. News. 1881. S. 499; im Phot. Archiv. 1881. S. 255 ohne Angabe des Autors und mit entstellenden Druckfehlern abgedruckt.

DREIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

COPIR-VERFAHREN MIT URAN-COLLODION.

Silbernitrat, gelöst in Collodion, ist wenig lichtempfindlich; besser wird das Resultat durch Zugabe von salpetersaurem Ammoniak[1]) oder Harzen.

Urannitrat (salpetersaures Uranoxyd) löst sich in Collodion und gibt Schichten, welche lichtempfindlich sind, indem an den belichteten Stellen das salpetersaure Uranoxyd zu Oxydulsalz reducirt wird. Sind Silber- oder Goldsalze zugegen, so wirkt das salpetersaure Uranoxydul auf diese leicht zersetzlichen Salze ein (reducirt sie) und scheidet metallisches Silber oder Gold aus.

Das salpetersaure Uranoxyd, welches in der Mitte der sechziger Jahre auch als „Wothly's Uransalz" in den Handel kam, hat die Formel: $Ur\,O_2\,(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, ist gelb und zerfliesslich, und 1 Theil des Salzes löst sich in 0,5 Theilen kaltem Wasser, in 0,3 Theilen absolutem Alkohol und leicht in Aether. Bei Gegenwart von organischen Substanzen bildet sich unter Einfluss des Lichtes Uranoxydul (oder basische Salze) und salpetersaures Uranoxydul.

Hagen erkannte schon 1858 die Empfindlichkeit des Urannitrat-Collodions; er erhielt damit (nebst Silbernitrat) Bilder auf collodionirtem Papier[2]).

Im Februar 1863 machte J. Wothly, Photograph in Aachen, bekannt, dass er ein neues Verfahren, sogen. „Collotypie" (später auch „Wothlytypie" genannt), erfunden habe, welches 5 bis 6 mal schneller Bilder gebe, als Brom- und Chlorsilber-Verbindungen[3]). Er bot es den Photographen zum Verkaufe an und führte es 1864 in die Praxis ein (s. S. 170). In der englischen Patentbeschreibung seines Verfahrens vom 24. September 1864 (Nr. 2347) beschreibt Wothly

1) Schultner im Jahre 1865 (s. Phot. Corresp. 1869. S. 244).

2) Bull. Soc. franç. 1858. S. 41; aus Journ. of the Phot. Soc. London. 1858.

3) Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1863. Bd. 6, S. 39.

sein Verfahren folgendermassen [1]): Man nimmt photographisches Papier, leimt es mit Arrowroot, Stärke, Eiweiss etc. Zum Empfindlichmachen dient Collodion, welches mit Urannitrat und Silbernitrat versetzt ist. Mit diesem Collodion überzieht man das Papier, exponirt im Copirrahmen, wäscht in verdünnter Essig- oder Salzsäure und tont mit Chlorgold. Wenn Bilder ohne Glanz verlangt werden, nimmt man statt des Collodions Alkohol zum Lösen der genannten Salze. Wothly erwähnte in der Specification des französischen Patentes, dass auch salpetersaures Uranoxydammoniak statt salpetersaurem Uranoxyd, ferner dass statt des Silbersalzes Chlorgold, Chlorplatin oder Chlorpalladium verwendet werden können. Dem Collodion wird etwas Ricinusöl und Canadabalsam zugesetzt, um es geschmeidig zu machen.

Wothly's Urancollodion gibt in kurzer Zeit schöne zarte Bilder von guter Haltbarkeit. Das Ueberziehen mehrerer Bogen Papier nimmt allerdings weniger Zeit in Anspruch als das Silbern eines Blattes Papier durch Schwimmen im Silberbad, allein trotzdem ist das Verfahren bald wieder ausser Gebrauch gekommen, weil es durchaus nicht billiger als das Albuminverfahren ist, mehr Umsicht zur Ausführung braucht und überdies die Bilder bald durch Abblättern der Collodionschicht leiden.

Zu Versuchen mit Wothly's Process können Ost's Angaben benutzt werden, welcher in der Richtung der Patentbeschreibung arbeitete [2]): 1. Man stellt ätherreiches Collodion dar, indem man dickflüssiges Collodion mit gleichem Volumen Aether verdünnt und dann auf je 100 ccm dieses Collodions 4 bis 5 Tropfen Firniss oder einige Tropfen Ricinusöl und eine ganz kleine Menge Canadabalsam zusetzt; 2. stellt man eine Lösung von 1 Th. salpetersaurem Uranoxyd in 2 Th. Alkohol her, und 3. eine Lösung von 1 Th. Silbernitrat in $^1/_2$ Th. Wasser. Man mischt nun 9 Th. Uranlösung mit 1 Th. Silberlösung, filtrirt und fügt es zu 16 Th. des obigen Collodions (Wothly fügt dann noch ganz wenig Salpetersäure zu). Vermehrung des Silbernitrates im Collodion gibt rascher und intensivere Bilder.

Das sensibilisirte Uran-Collodion hält sich 3 bis 4 Tage im Dunkeln. Ebenso lange hält sich auch collodionirtes Papier. Die alkoholischen Uran- und Silberlösungen halten sich aber getrennt im Finstern Monate lang.

Die copirten Bilder werden mit verdünnter Essig- oder Salzsäure (1:200), dann gut mit Wasser gewaschen, im Rhodangoldbad (s. S. 502) vergoldet, dann fixirt.

---

1) Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1872. Part. II, S. 98. — Auch Phot. Archiv. 1865. S. 21 und 125.

2) Phot. Corresp. 1865. S. 15 und 49. — Siehe auch Liesegang (Phot. Archiv. 1865. S. 46); derselbe setzt 1 Procent Ricinusöl oder venetianischen Terpentin zu.

Die mit „Uran-Collodion“ überzogenen Papiere geben kräftige Copien, wenn das Papier eine gewisse Menge Feuchtigkeit besitzt. Belichtet man ziemlich trockenes Papier, so entsteht nur langsam ein mattes kraftloses Bild, das sich sofort kräftig entwickelt, wenn man darauf haucht. Beim Vergrössern in der Solar-Camera konnte das Papier dadurch viel empfindlicher gemacht werden, dass man es während des Belichtens durch einen Schlauch mit heissen Wasserdämpfen sättigt [1]).

Dem Chlorsilber-Uran-Collodion wurde von Liesegang [2]) salpetersaures Nickeloxydul zugesetzt, welches die Drucke brillanter macht. Cobalt- und Kupfernitrat erwiesen sich nutzlos.

Vorschriften zu Wothly's Uran-Collodion mit Chlorplatin s. Phot. Corresp. 1865. S. 300 und Phot. Archiv. 1866. S. 169.

Das Uran-Copir-Verfahren wurde bald durch das Copirverfahren mit Chlorsilber-Collodion (s. S. 490) verdrängt.

Ueber den günstigen Einfluss von Uranylchlorid auf Chlorsilber-Collodion s. S. 495.

1) Phot. Archiv. 1865. S. 329.

2) Ebendaselbst.

VIERUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

DAS BAD-COLLODION-TROCKENVERFAHREN.

Literatur:

Russel, Tanninprocess. 2. edit. 1866; deutsche Ausgabe der 1. Aufl. 1862 von Weiske; 2. Aufl. 1866 von de Roth. — Constant, Le collodion sec. 1873; deutsch Phot. Corresp. 1873 und 1874. — Bollmann, Die neuesten Verfahren auf trockenen Platten. 1863. — Otté, Londscape Photography. 1858; 2. Aufl. 1859. — Ackland, How to take stereoskope pictures (collodio-albumin-process). 1857. — Barnes, The dry collodion process. 1. Aufl. 1856; 2. Aufl. 1857. — Bertrand, Recueil de formules pour la photographie sur collodion sec et humide etc. 1862. — Biazzari, Processo del collodione secco al tannino. 1864. — Boivin, Procédé nouveau de collodion sec. 1866; 2. Aufl. 1875. — Burgess, Photographic manual. 1. Aufl. 1864; 2. Aufl. 1865. — Chevalier, L'Etudiant photographe. 1867. — Chevalier, Méthodes photographiques perfectionnées. 1859. — Hardwich, A manual of photographic chemistry; deutsche Ausgabe: Manual der photographischen Chemie. 1863. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Herling, Traité de photographie sur collodion sec. 2. Aufl. 1855. — Kemp, Description of certain dry processes in photography. 1863. — Perrot de Chaumeuse, Collodion sec. 1863. — Schnauss, Photographisches Lexicon. 1860; 1864; letzte Aufl. 1880. — Schnauss, Das einfachste Trockenverfahren (mit Rosinen). 1863. — Sutton, Description of certain instantaneous dry collodion processes. 1864; deutsch von De Roth, Beschreibung eines augenblicklichen Trockenverfahrens. 1865. — Towler, Dry plate photography. (Tanninprocess.) 1865. — Ferner sind in den meisten Lehrbüchern für Photographie von 1855 bis Ende der siebziger Jahre verschiedene Collodion-Trocken-Processe beschrieben; es sei hierfür auf die Literatur des nassen Collodion-Processes verwiesen. In den Zeitschriften der genannten Periode finden sich viele Hunderte von grossentheils werthlosen Abhandlungen über das Collodion-Trockenverfahren.

I. Geschichte.

Sensibilisirt man eine Schicht von Jodbrom-Collodion durch Baden in einer Silbernitratlösung, so erreicht man die höchste Empfindlichkeit, wenn man die Schicht noch nass mit dem anhaftenden Silberbade in der Camera belichtet. Spült man die Platte mit destillirtem Wasser ab, so wird sie viel unempfindlicher, ohne indessen ihre Lichtempfindlichkeit ganz zu verlieren, was schon Archer 1851 bekannt war; dem

Gallus- oder Pyrogallol-Entwickler muss aber dann Silbernitrat zugesetzt werden oder die exponirte Platte vor dem Entwickeln in ein Silberbad getaucht werden, damit sich der Silberniederschlag während des Entwickelns bilden kann, welcher das Bild erzeugt. Die Lichtempfindlichkeit gewaschener und getrockneter Collodionplatten bleibt. wie erwähnt, sehr gering.

Diese eigenthümliche Erscheinung hatte lange die Verwendung trockener Collodionplatten gehindert, als durch verschiedene Entdeckungen bewiesen wurde, dass eine Collodionplatte mehrere Tage empfindlich bleibt, wenn man sie mit zerfliesslichen Salzen: salpetersaurer Magnesia oder salpetersaurem Zinkoxyd, mit fetten Körpern, wie Glycerin, oder Substanzen von nicht krystallinischem Gefüge, wie Gelatine, Metagelatine, Eiweiss, Bernstein oder Harz etc., überzieht (s. Bd. II dieses Handbuches S. 244 und 520).

Spiller und Crookes empfahlen zerfliessliche Salze, Ziegler in Barcelona Leinsamenschleim zum Conserviren der empfindlichen Platten. Dr. Norris überzog mit Gelatine; Maxwell Lyte mit Gummi arabicum und Metagelatine; Llewelyn mit Sauerhonig (Oxymel); Dupuis mit Dextrin; mit einem Worte, alle möglichen Substanzen, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, weder zu trocknen noch zu krystallisiren, wurden im Anfang der funfziger Jahre versucht und angepriesen.

Harze wurden ins Collodion von Robiquet und Duboscq 1855 eingeführt (s. Bd. II, S. 169), aber Abbé Desprats in Louhans war der Erste, welcher einen sicheren Schritt auf der Bahn des trockenen Verfahrens that. Als er im Herbst des Jahres 1855 den Versuch machte, ein fehlerhaftes Collodion durch Härzzusatz ($^1/_2$ Procent) zu verbessern, bemerkte er, dass ein solches Collodion die auffallende Eigenthümlichkeit zeigte, durch blosses Abwaschen nach dem Empfindlichmachen zur trockenen Verwendung geeignet zu werden[1]). Dies vom theoretischen Standpunkte höchst interessante Verfahren wurde auf folgende Weise ausgeführt. In 200 g Collodion wurde 1 g gewöhnliches gepulvertes Harz gelöst und das Collodion wie gewöhnlich aufgetragen und empfindlich gemacht, dann aber mit destillirtem Wasser abgewaschen und getrocknet. In diesem Zustande blieb es mehrere Tage empfindlich.

Statt des Harzes bediente sich Duboscq des Bernsteins[2]), Hardwich des Glycyrrhizins[3]) und andere Forscher anderer Substanzen als Zusatz zum Collodion.

---

1) La Lumière. 1855. S. 202.

2) Comptes rendus. 1856. Bd. 43, S. 1194. Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 51.

3) Journ. Phot. Soc. London. 1857. Bd. 4, S. 5. Horn's Phot. Journ. Bd. 4, S. 61. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 103.

Einen wesentlichen Fortschritt machte erst Taupenot Ende 1855 durch sein Verfahren auf Albumin-Collodion [1]), welches sich durch treffliche Resultate auszeichnete und bald allgemeine Verbreitung fand. Allerdings hatten schon Andere vor ihm die günstige Wirkung von Albumin im Collodionprocess beobachtet [2]).

Nachdem Taupenot die Glasplatte mit gewöhnlichem Collodion überzogen hatte, machte er sie in einem essigsauren Silberbade empfindlich, spülte sie dann mit der grössten Sorgfalt ab und liess abtropfen. Darauf wurde sie mit gewöhnlichem jodirten oder gegohrenem Eiweiss überzogen.

Einmal trocken, sind die so präparirten Platten unempfindlich gegen Licht und lange haltbar. Einige Tage vor der Verwendung brachte Taupenot dieselben in ein essigsaures Silberbad und spülte sie dann wieder ab. Jetzt sind sie empfindlich und bleiben es sehr lange Zeit.

Die Exposition dauert zwei- bis dreimal so lange, wie beim feuchten Collodion. Man entwickelt, wie beim Wachspapier, mit Gallussäure (später wurde Pyrogallol benutzt) und fixirt mit unterschwefligsaurem Natron.

Ueber die besten Formeln für dies Verfahren weichen die einzelnen Forscher sehr ab. Die Vorschriften für gewöhnliches Collodion und Albumin, welche wir oben gegeben haben, sind auch hier zu empfehlen.

Fothergill [3]) modificirte das Taupenot-Verfahren, indem er die gesilberte und gewaschene Jodbrom-Collodionplatte mit reiner Eiweisslösung (ohne Jodsalze) überzog und dadurch das zweite Silberbad überflüssig machte; Pritchard benutzte Albumin und Ammoniak (z. B. 100 Eiweiss, 100 Wasser, 4 Ammoniak). Fothergill war der erste,

---

1) Comptes rendus. 1855. Bd. 41, S. 383. Journ. Phot. Soc. London. 1856. Bd. 3, S. 102. Bull. Soc. franç. 1856. S. 17.

2) Dass eine Combination von Albumin und Collodion unter Umständen grosse Empfindlichkeit geben kann, publicirte William Law im September 1854 (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 47); er fand, dass eine mit jodirtem Albumin (Eiweissprocess auf Glas, Bd. II dieses Werkes, S. 341) überzogene Glasplatte nach dem Collodioniren und Silbern mittels des gewöhnlichen nassen Collodion-Verfahrens empfindlichere (?) und kräftigere Platten liefert, als eine mit reinem Albumin überzogene. Wenn auch diese Beobachtung nur theilweise richtig ist, so lenkte sie doch die Aufmerksamkeit auf diese Combination. — Mayall theilte am 3. Mai 1855 in der Londoner Photographischen Gesellschaft mit, dass Zusatz von Albumin und Essigsäure zum gewöhnlichen Silberbade den Collodionplatten nach dem Waschen und Trocknen grössere Empfindlichkeit gibt (Journ. Phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 163) und bald darauf im selben Jahre erfolgte Taupenot's Mittheilung über seinen Collodion-Albuminprocess, der lange Zeit der beste Trockenprocess blieb.

3) Fothergill gab sein Verfahren 1858 an; vergl. seine Vorschriften Phot. Archiv. 1860. S. 183.



welcher beobachtete, dass die Präservative von den Jodbromsilber-Collodionplatten abgespült werden können und dass noch immer genug davon zurückgehalten wird, um die Wirkung wahrzunehmen.

Auch Petschler und Mann hatten das Taupenot'sche Verfahren im Jahre 1860 in eigenthümlicher Weise abgeändert[1]), indem sie statt des jodirten Albumins sich eines chlorirten bedienten und die Glasplatte am Feuer trockneten. Die so getrockneten Platten sind ziemlich unempfindlich, erhalten aber volle Empfindlichkeit, wenn man sie einfach mit Wasser abspült und an der Luft trocknen lässt. Die Theorie dieser eigenthümlichen Thatsache ist ziemlich einfach. Bei Ueberschuss von Chlornatrium ist das Häutchen unempfindlich, wenn man aber dies Salz entfernt, bleiben auf der Glasplatte neben Jodsilber auch Spuren von reinem Chlorsilber, die lichtempfindlich sind.

1861 hatte Major Russel ein Trockenverfahren auf Collodion veröffentlicht, welches gute Resultate lieferte. Er bedeckte die Glasplatte zuerst mit Gelatine, dann mit Jodbrom-Collodion, welches empfindlich gemacht und gewaschen wurde. Darauf wurde die Glasplatte mit Tannin überzogen und getrocknet. Die anderen Operationen stimmen mit dem gewöhnlichen trockenen Verfahren überein. Die Gelatine soll das Anhaften der Schicht befördern, sie kann aber auch weggelassen werden[2]).

England setzt 1863 dem Tannin Honig zu[3]), wodurch eine gewisse Menge Feuchtigkeit in der Schicht zurückgehalten werden soll.

Später versuchte man durch Anwendung von Gemischen aus Tannin. Gallussäure, Gummi, Zucker nebst Zusätzen von Kaffeedecoct oder gebranntem Zucker („Caramel“) den Bad-Collodion-Trockenprocess zu verbessern, ohne dass damit wesentliche Fortschritte erreicht worden wären.

Eine Verbesserung des Tanninverfahrens wurde aber von Professor Draper in New York gemacht: nämlich die Verwendung eines heissen Hervorrufers[4]). Anthony aus New York steigerte 1862 die Empfindlichkeit, indem er die Tanninplatten vor der Belichtung den Dämpfen verdünnten Ammoniaks aussetzte, während Glover dasselbe nach dem

1) Vergl. die Vorschriften in Phot. Archiv. 1860; ferner Hardwich's Manual d. phot. Chemie. 1863.

2) Russel's Tannin-Verfahren s Phot. News. 1861. S. 135; ferner alle Zeitschriften von 1861 ab und Handbücher der Photographie.

3) Phot. Archiv. 1862. S. 137.

4) Phot. Archiv. 1862. S. 117. Die exponirte Platte wird mit heissem Wasser übergossen, dann der nicht erwärmte Entwickler aufgegossen. Die Belichtung soll bis $^1/_{20}$ reducirt worden sein. — Dr. Ino Ryley hatte 1858 vorgeschlagen, heisses Wasser bei Collodion-Albuminplatten vor dem Belichten anzuwenden. — Worthley warnt, die Temperatur von 80 Grad C. zu übersteigen (Phot. News. Juni 1862).

Belichten vornahm. Schon 1861 war von Mudd mitgetheilt worden[1]), dass Trockenplatten mit neutralem Pyrogallol ohne Silbernitrat-Zusatz entwickelt werden können. Im Jahre 1862 entdeckte Russel und mit ihm fast gleichzeitig Leahy, wahrscheinlich durch obige Beobachtungen angeregt, die alkalische Pyro-Entwickelung, welche an Empfindlichkeit die saure Gallus- oder Pyrogallol-Entwickelung übertraf. Damit war die wichtigste Verbesserung in der Hervorrufung gegeben, welche erst im Emulsionsprocess ihre vollen Früchte trug; das Bad-Collodion-Trockenverfahren ist durch die Emulsionsprocesse fast ganz verdrängt worden, weil diese weniger umständlich und empfindlicher sind. Das Verfahren ist jedoch theoretisch so interessant, und im Diapositivprocess noch hier und da verwendet, dass wir ihm hier einen beschränkten Platz zuweisen wollen.

II. Allgemeine Eigenschaften von trockenen Bad-Collodionplatten.

Sobald an dem Jodbromsilber noch Spuren von Silbernitrat anhaften, ist es lichtempfindlich; Jod-, Brom- oder Chlorkalium und dergl. zersetzen diese Spur und vermindern die Empfindlichkeit sehr bedeutend. Substanzen, welche die Lichtempfindlichkeit der gewaschenen Jodbrom-Collodionschichten bewahren (präserviren) oder richtiger vermehren, nennt man bekanntlich Präservative oder Sensibilisatoren (vergl. Bd. I, S. 154 und 178; Bd. II, S. 31 dieses Werkes).

---

1) Mudd machte 1861 zuerst darauf aufmerksam, dass man Collodion-Albumin-Trockenplatten (mit Jodbromsilber) mit reiner wässeriger Pyrogallussäure ($^1/_2$ proc.) in allen Details entwickeln könne, ohne dass man Silbernitrat und Säure zuzusetzen braucht (Phot. News. Bd. 5, S. 386. Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 4, S. 131). — Das ganze Verdienst des Vorschlags wurde aber später von Mudd seinem Assistenten Wardley zugeschrieben. Später, am 23. October 1861, machte Wharlow Simpson auf diesen Entwickelungsmodus aufmerksam und wies auf dessen theoretische Tragweite hin, da damit der Beweis geliefert war, dass die Trockenplatten auch ohne die Gegenwart von Silbernitrat entwickelt werden können. Das Bild entwickelt sich auf Albuminplatten schnell und sehr vollkommen, muss aber mit Pyrogallol, Silbernitrat und Citronensäure gekräftigt werden. Nach Simpson gelingt diese Art von Entwickelung auch auf Fothergill-Platten, auf Tanninplatten und auf Norris' Trockenplatten, welche letztere kaum eine Spur freies Silbernitrat enthalten. Um die Frage aber zu entscheiden, wusch Simpson eine sensibilisirte Jodbrom-Collodionplatte, entfernte jede Spur freies Silbernitrat durch viertelstündiges Baden in Chlorammonium-Lösung, belichtete und behandelte mit reiner Pyrogallol-Lösung; auch in diesem Falle entwickelte sich ein sehr vollkommenes, aber sehr dünnes Bild. Simpson schloss daraus, dass Pyrogallol allein im Allgemeinen eine entwickelnde Kraft auf Jodbromsilber hat. Die auf diese Weise entwickelten Bilder sind viel weicher, als die mit Pyro und Silber. — Eine heisse reine Pyrogallol-Lösung gestattet die Abkürzung der Exposition auf $^1/_4$ (Brit. Journ. Bd. 8, S. 376. Kreutzer's Zeitschrift Bd. 5, S. 102).

Bei Jodsilber zeigen im Allgemeinen Präservative wie Tannin, Gallussäure eine auffallendere Wirkung als bei Bromsilber; dies gilt namentlich für Entwickelung mit saurem Pyrogallol und Silbernitrat. Deshalb nimmt man für derartige ältere Processe Jodbrom-Collodion mit überwiegendem Jodgehalt. Für alkalische Pyro-Entwickler eignen sich bromreiche Präparate oder reines Bromcollodion am besten [1]).

III. Präparation von Bad-Collodion-Trockenplatten.

Die Platten müssen zuvor mit verdünntem geschlagenen Eiweiss (s. Bd. II, S. 226 und 413) oder verdünnter (1:1000) Gelatinelösung (vergl. Bd. II, S. 413) überzogen oder (was weniger sicher ist) mit Kautschuklösung gerandet werden. Sonst haftet das Collodionhäutchen nicht fest genug und löst sich in den zahlreichen Bädern und Waschungen ab; das Häutchen ist überhaupt sehr leicht verletzlich.

Als Silberbad dient das gewöhnliche Negativ-Silberbad (Bd. II. S. 233), nämlich 100 g Silbernitrat, 1000 ccm Wasser, 25 ccm Jodkaliumlösung (1:1000) und 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure. Jodreiche Collodien brauchen 2 bis 3 Minuten, Bromcollodien bis 15 Minuten zum völligen Silbern.

Gute Collodion-Recepte für Bad-Trockenplatten sind z. B.:

	I.	II.	III.
Collodionwolle	6 Th.	5 Th.	7 Th.
Alkohol	240 „	240 „	320 „
Aether	240 „	240 „	320 „
Jodammonium	2 „	—	2 „
Jodcadmium	1 „	—	—
Bromcadmium	2 „	8 Th.	5 Th.

1) Während also Jodsilber durch Tannin, Gallussäure, Pyrogallussäure, Morphin etc. stark sensibilisirt wird, äussern sie auf Bromsilber nicht selten eine schwache, ja sogar eine zum Theil umgekehrte Wirkung; sie machen dasselbe nicht nur nicht empfindlicher, sondern sogar in manchen Fällen weniger empfindlich. Vogel zeigte, dass die eigenthümliche Erscheinung dann auftritt, wenn das Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat präparirt und gewaschen wurde. Diese mit Silbernitrat-Ueberschuss angefertigten gewaschenen und getrockneten Bromsilberplatten erhielten durch die Sensibilisatoren keine Vermehrung der Empfindlichkeit, wohl aber zeigten die Bromsilberplatten, in denen ein kleiner Ueberschuss von Chlorcalcium das freie Silbernitrat zersetzt hatte, durch Tannin, Gallussäure, Pyrogallussäure und Morphin eine sehr erhebliche Empfindlichkeitssteigerung. Die mit diesen Körpern überzogenen Bromsilberplatten entwickelten sich in letzterem Falle äusserst rasch und mit grosser Intensität, während die nicht überzogenen nur langsam ein sehr blasses, flaues Bild lieferten. Der Grund mag darin zu suchen sein, dass der Sensibilisator das vorhandene freie Silbernitrat zersetzt; der starke Sensibilisator (Silbernitrat) wird zerstört und ein schwächerer tritt an seine Stelle (Phot. Mitth. 1875. Bd. 13, S. 30).

I. Russel's ältere Vorschrift zum Tannin-Verfahren geeignet für saure und alkalische Entwickelung. — II. Russel's spätere Vorschrift zum Tannin-Verfahren für alkalische Entwickelung. Im Silberbade muss man 10 bis 15 Minuten silbern. — III. Abney's Collodion zum Albumin-Bier-Process [1]).

Das Silberbad wird abgespült und die ersten Waschwässer separat gesammelt, damit sie zur Wiedergewinnung des Silbers bei Seite gestellt

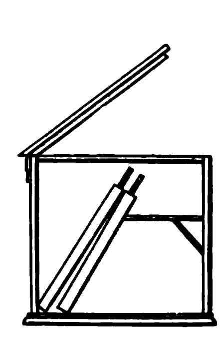


Fig. 181. Cuvetten zum Silbern und Waschen der Platten.

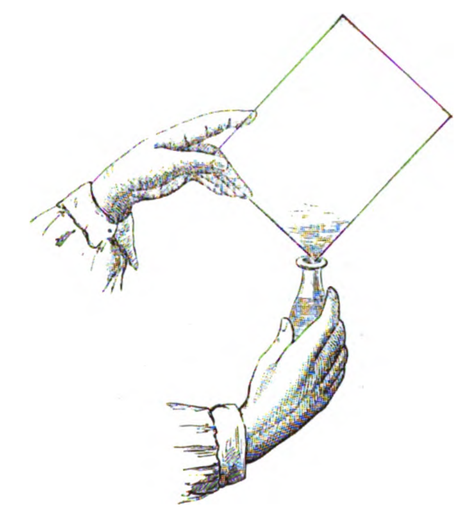


Fig. 182. Abgiessen der Flüssigkeiten von der Platte.

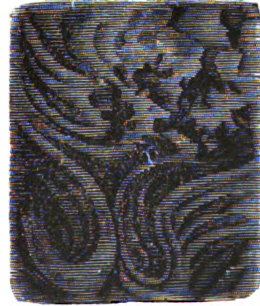


Fig. 183. Marmorflecken.

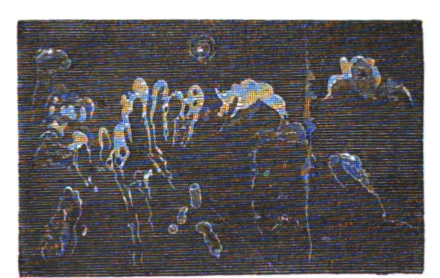


Fig. 184. Abtropfflecken.

werden können. Man legt z. B. die Platte nach dem Silberbad nach einander in zwei Cuvetten mit destillirtem Wasser (Fig. 181). Sehr gut ist es auch, die abtropfenden Silberlösungen (Fig. 182) zu sammeln.

Hierauf wird meistens mit gewöhnlichem Wasser abgespült oder man lässt (z. B. beim Eiweissprocess) absichtlich noch etwas Silbernitrat an der Schicht und giesst dann das Präservativ auf; die erste Portion lässt man rasch abfliessen, damit sich nicht Schleier und Wolken von

1) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 112.

Fig. 183 bilden. Bleiben Tropfen von Präservativ mit etwas Silbernitrat an der Platte stehen, so bilden sich Flecke von Fig. 184. Man giesst dann zum zweiten Male Präservativ auf und lässt die Platten aufrecht (mit der unteren Kante auf Fliesspapier) trocknen. Ueber das Trocknen und Aufbewahren s. S. 417 (bei Collodionemulsion).

Die Präservative müssen zweckentsprechend gewählt werden (siehe Seite 297 und weiter unten).

Die Schicht der Collodion-Trockenplatten wird mitunter durchlöchert, wenn krystallisirende Stoffe in dem Präservativ sind. Manche krystallisirende Stoffe sind dennoch verwendbar, wie z. B. Gallussäure, Bleizucker. Auch kann man, um etwaige Krystallisationen zu verhindern, Rohrzucker oder dergleichen zusetzen [1]).

Auch auf die Farbe des Bildes hat das Präservativ Einfluss, z. B. gibt Gelatine und Gummi als Präservative schwärzliche, Tannin röthliche, Albumin gelbliche Negative, sobald saure Pyrogallol-Entwickelung (Anwendung von Essigsäure nebst Silbernitrat) verwendet wird [2]).

Die Haltbarkeit der Collodion-Bad-Trockenplatten ist sehr verschieden. In der Regel neigen Schichten umso mehr zur raschen Zersetzung, je schlechter das Silbernitrat ausgewaschen ist. Borghardt fand Tanninplatten 15 Monate nach der Präparation verwendbar [3]). Ferrier erzeugte 1878 noch gute Negative auf Taupenot-Platten, die 1863 (also 15 Jahre früher) präparirt worden waren [4]).

Nach Towler bleibt die ursprüngliche Empfindlichkeit von Morphin-, Kaffeeplatten dagegen kaum einen Tag constant und arbeiten dieselben häufig nach 8 Tagen fehlerhaft. Albuminplatten dauern länger als die genannten [5]).

Poitevin ordnet die Collodion-Trockenverfahren in Bezug auf Gleichmässigkeit, Brillanz, Reinheit und Harmonie des Negativs: Taupenot-, Harz-, Albumin-, Gallus-, Tannin-Process, während die Leichtigkeit der Präparation sich umgekehrt verhält [6]).

IV. Entwickelung von Bad-Trockenplatten.

In den ersten Jahren der Negativ-Photographie auf Eiweiss und Collodion arbeitete man viel mit Gallussäure-Entwickler (mit Zusatz von Silbernitrat), bis die raschere Wirkung und grössere Empfindlichkeit von

1) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 106 Phot. Archiv.
2) Sutton, Phot. Journ. 1862. S. 144.
3) Phot. Archiv. 1874.
4) Phot. News. 1878. S. 614.
5) Phot. Mitth. 1868. Bd. 5, S. 78.
6) Phot. News. 1876. S. 249.

Pyrogallol, sowie von Eisenvitriol allgemein bekannt wurde. Taupenot arbeitete im Collodion-Albuminprocess anfangs mit Gallussäure und Silbernitrat.

Später wurde Gallussäure nur noch selten zum Entwickeln nasser oder trockener Collodionplatten benutzt, wobei man den langsamen Verlauf und leichte Controle der Entwickelung mitunter als Vortheil hervorhob; gewisse Zusätze, z. B. Bleisalze [1]) oder essigsaures Natron oder phosphorsaures Natron [2]) wirken bei Gallussäure als Beschleuniger. Gemische von Pyrogallol und Gallussäure gestatten kürzere Belichtung als Gallussäure allein, aber längere als Pyrogallol für sich. — Andere Angaben über diesen Gegenstand, welche hauptsächlich auf das Eiweissverfahren mit Entwickelung Bezug haben, s. Bd. II dieses Werkes, S. 57, 128 und 159; ferner Bd. II, S. 259.

---

1) Carey Lea studirte die Einführung verschiedener metallischer Salze in das Gallussäure-Entwickelungsbad genauer. Eine besonders günstige Wirkung bringt das Bleiacetat, eine etwas geringere das Bleinitrat hervor (vergl. Band II, S. 57 und 142). Es ist nicht rationell, die durch Mischen von Bleizucker und Gallussäure-Lösung entstehende trübe Flüssigkeit zum Entwickeln zu verwenden, sondern man setze so lange Essigsäure zu, bis der Niederschlag von gallussaurem Blei sich gelöst hat. Lea empfiehlt zur Entwickelung von Positiven auf Chlorsilberpapier 0,4 Th. Gallussäure in 100 Th. Wasser zu lösen, 3 Th. Bleizucker, gelöst in 24 ccm Wasser, zuzusetzen und dann Essigsäure hinzuzufügen, bis dieser Niederschlag sich wieder auflöst; das Gemisch wird mit 500 ccm Wasser verdünnt und vor dem Gebrauch 200 ccm Wasser, mit einigen Tropfen Silberlösung versetzt, dazugemischt. Der Zusatz von Silberlösung ist überflüssig, wenn an dem zu entwickelnden Chlorsilberpapier etc. genügend viel vom Silberbad anhaftet (Philadelphia Photographer 1864. S. 97. Phot. Archiv. 1864. S. 438).

Zur Entwickelung von Negativen auf Collodion (nasses Verfahren) mit Bromjod nimmt Lea lieber ein Gemisch von 5 Th Gallussäure, 50 Th. Bleinitrat und 500 Th. Wasser, weil dasselbe sofort klar ist und nicht den Zusatz von viel Essigsäure braucht, wie es die Anwendung des Bleizuckers erfordert. Durch die Vermeidung der Essigsäure wird die Entwickelung beschleunigt. Obiger Entwickler braucht keine längere Exposition als Pyrogallol, aber eine längere als Eisenentwickler; letzterer wirkt viel rascher. Der Gallus-Entwickler neigt gar nicht zur Verschleierung, viel weniger als Eisenvitriol, selbst wenn man 6 Minuten lang entwickelt (Phot. Archiv. 1864. S. 441).

2) Boivin entwickelt Jodbromsilber-Trockenplatten, welche mit einem Gemenge von Leinsamenschleim und Eiweiss präservirt sind, mit folgender Lösung: 2 g Gallussäure, 5 g Alkohol, 500 ccm Wasser, wozu 80 ccm einer 5 proc. essigsauren Natron- oder phosphorsauren Natronlösung gegeben werden. Die Entwickelung geht schon in diesem Gemisch allein vor sich; kommen die Details ungenügend, so setzt man einige Tropfen Silberlösung zu; kommt das Bild zu rasch, etwas Essigsäure. Phosphorsaures Natron gestattet eine kürzere Belichtung als das Acetat (Phot. Archiv. 1867. S. 15). Aehnliche Vorschriften gab Bourn (Bull. Soc. franç. 1873. S. 252. Phot. Archiv. 1873. S. 212) für Collodion-Trockenplatten.

Die saure Pyro-Entwickelung stellt man in folgender Weise her: A. 1 Th. Pyrogallol in 10 Th. Alkohol. B. 10 Th. Silbernitrat, 10 bis 60 Th. Citronensäure in 500 Th. Wasser.

Vor dem Gebrauche spült man die Platte mit Wasser gut ab, mischt in einem Glase ungefähr 10 ccm destillirtes Wasser mit 2 bis 3 Tropfen (ja selbst 20 Tropfen) Pyro-Lösung (A), filtrirt und giesst dies auf die Platte auf; dann fügt man 1 bis 2 (eventuell 8) Tropfen Silberlösung (B) zu. Zeigt sich zu viel Contrast und Mangel an Halbtönen, so fügt man mehr Pyro zu; kommt das Bild rasch und ohne Kraft, so ist Zusatz von Silberlösung angezeigt. (Vergl. über saure Pyro-Entwickelung auch beim nassen Collodionverfahren, S. 259.)

Saure Eisenvitriol-Entwickelung gibt nicht so reine Platten als Pyrogallol-Entwickler.

Als alkalische Pyro-Entwickelung kann dienen [1]): Man legt die Platte einige Minuten in Wasser, übergiesst mit 30 ccm Wasser und 20 bis 30 Tropfen Pyro-Lösung (1 Th. Pyrogallol, 8 Th. Alkohol), lässt einige Male herumfliessen, giesst in das Glas, fügt 10 Tropfen kohlensaure Ammoniak-Lösung (1 Th. auf 30 Th. Wasser) und 2 bis 3 Tropfen Bromkalium-Lösung (1:40) zu. Das Bild wird in der Regel mit allen Details, aber sehr schwach erscheinen, und muss nach dem Waschen mit Pyrogallol und Silbernitrat (s. S. 262 und 475) verstärkt werden. Hierauf wird mit unterschwefligsaurem Natron fixirt.

V. Bad-Trockenplatten mit Silbernitrat-Collodion.

Das Silbernitrat-Collodion (S. 341) kann ganz gut zur Präparation von Trockenplatten dienen. Am besten lassen sich auf diese Weise durch Baden in Bromkalium-Lösung (1:8) Bromsilberplatten mit überschüssigem Bromid herstellen, welche nach dem Waschen mit einem Präservativ überzogen und alkalisch entwickelt werden (siehe S. 397, 432 und 527).

Es wurden auch complicirtere Vorschriften für Trockenverfahren mit Silbercollodion gegeben. Boivin stellt ein Collodion aus 60 ccm Aether, 40 ccm Alkohol von 40 Grad, 1 g Pyroxylin und 1 g Silbernitrat in möglichst wenig Wasser (ohne Säure) gelöst dar. Dieses Collodion hält sich im Kühlen und Dunkeln unbegrenzt lange; eine schwache Opalescenz schadet nicht. Eine damit überzogene Platte wird nach dem Erstarren der Schicht gebadet in 100 ccm Wasser, 2 g Jodcadmium, 1 g Jodammonium, 2 g Jodkalium, 1 bis 2 g Bromkalium und dann gewaschen. Der Ueberzug besteht aus dem Weissen von 6 Eiern, welche mit Glasscherben geschüttelt wurden, 6 g Dextrin und 6 g Traubenzucker in 50 ccm Wasser, je $1^1/_2$ g Jodkalium und Jodammonium und je $^1/_2$ g Bromkalium und Bromammonium und etwas Jod in Blättchen. Bis hierher können die Operationen am Tageslicht vorgenommen werden. Sensibilisirt wird durch Baden in einer Silberlösung (100 ccm Wasser, 6 bis 8 g Silbernitrat, 8 bis 10 ccm Eisessig), welche nach einer Minute abgewaschen wird (Procédé au Collodion sec. 1876. S. 8).

---

1) Vorschrift nach Constant („Le Collodion sec.“), Phot. Corresp. 1874. S. 40.

VI. Anwendung von Präservativen im Bad-Collodion-Trockenprocess.

Die photographischen Collodion-Trockenplatten werden meist mit organischen Stoffen, sogen. Präservativen, überzogen. Dabei bemerkt man (worauf schon Worthley[1]) aufmerksam gemacht hat) eine dreifache Wirkung:

1. Wird den Platten grössere Empfindlichkeit, Dichte und Kraft ertheilt und werden sie dadurch geeigneter zum Copiren.

2. Soll die lichtempfindliche Schicht gegen schädliche atmosphärische Einflüsse schützen und sie haltbarer machen.

3. Wirken sie mechanisch, indem sie die Poren des Collodionhäutchens offen halten und dem Entwickler den Zutritt erleichtern.

Nicht jedes organische Präservativ erfüllt jede dieser Bedingungen gleich gut (s. S. 395 und 522).

Die Präservative werden entweder in dem Jodbrom-Collodion aufgelöst, dann die collodionirte Platte gesilbert, gewaschen und getrocknet (Harztrockenverfahren) oder die Platten werden mit einem einfachen Jodbrom-Collodion überzogen, gesilbert, gewaschen, dann mit dem Präservativ überzogen und getrocknet[2]). Die letztgenannte Methode lässt eine ausgedehntere Verwendung zu, weil hiermit Präservative verwendet werden können, welche in dem Collodion nicht aufgelöst werden können, sei es nun, weil sie in Aetheralkohol unlöslich sind oder das Jodbrom-Collodion zersetzen würden, sei es, dass sie das Silberbad ruiniren würden oder überhaupt die Anwesenheit des Silberbades nicht vertragen und sie erst nach dessen Wegwaschung aufgetragen werden können.

Harze im Collodion. Setzt man einem Jod- oder besser Jodbrom-Collodion eine kleine Menge eines Harzes zu, so eignet es sich zum Trockenverfahren: die collodionirte Platte wird wie gewöhnlich gesilbert und gewaschen und mit saurer Pyrogallol-Lösung und Silbernitrat oder Eisenvitriol und Silbernitrat oder auch alkalisch entwickelt. Die Belichtung muss 3 bis 5 mal so lang als für nasse Platten genommen werden [nach Harnecker doppelt so lang[3])].

Die Anwendung der Harze im Collodion wurde von Robiquet und Duboscq 1855 eingeführt und von Desprats zuerst näher studirt. (Geschichte dieses Verfahrens s. S. 518.)

Der Zusatz von Harz richtet sich nach der Zähigkeit des Collodions. Für ein mürbes Collodion nimmt man weniger, für ein zähes mehr Harz. Desprats setzte

1) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 65.

2) Nur in nicht zu berücksichtigenden Ausnahmefällen wurde das „Präservativ" in dem Silberbad, in welchem die collodionirten Platten sensibilisirt wurden, aufgelöst (s. S. 519 und 528, Note 15).

3) Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 7.

anfangs dem ersteren $^1/_2$ Procent, dem letzteren 2 Procent Harz zu[1]), später setzte er das Quantum auf 0,1 Procent herab[2]); es genügt sogar 0,05 Procent Harz.

Es wurde von Desprats meist Colophonium und Benzoëharz in Anwendung gebracht[3]). Auch Teschard bediente sich des Colophoniums, von welchem er dem Jodbrom-Collodion 1 Procent zusetzte[4]), welcher Zusatz aber zu gross ist und nach Lud. Angerer um $^1/_3$ vermindert wird[5]), um die Sprödigkeit des Collodions zu verhindern; letzterer erhielt mit Balsam dieselben Resultate. Meynier setzt dem Collodion $^1/_4$ Procent Benzoëharz zu; er zieht dieses Trockenverfahren dem Russel'schen vor[6]).

Glover hatte zuerst 1 Th. Harz pro 450 Th. Negativcollodion empfohlen[7]), später ging er auf $^1/_4$ für 480 herunter[8]). Mit diesen homöopathischen Dosen erhielt er empfindlichere Platten als mit dem „Fothergill-Verfahren"; dieselben ruinirten ihm auch das Silberbad nicht im mindesten, welche Befürchtung öfters ausgesprochen wurde und welche von England auch später noch aufrecht erhalten wurde[9]).

Jane setzte einem Jodbrom-Collodion 0,3 Procent Colophonium zu, aber übergiesst sie nach dem Silbern und Waschen mit einem Dextrin-Campher-Präservativ[10]); man braucht die Platten nicht gleich zu entwickeln, sondern kann dies erst mehrere Tage nach der Belichtung vornehmen.

Es wurden vielerlei Harze im Collodion versucht und angewendet: Fichtenharz[11]), Jalappharz[12]), Bernstein[13]), Mastix, Copal, Canadabalsam, Guajak[14]), welches letztere gute Resultate gibt[15]), nach Boivin bessere als andere Harze[16]),

---

1) Lumière. 1857. S. 35 und 38. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 198. Auch Sunders van Loo setzte dem Jodcollodion 1 bis 2 Procent Harz zu.

2) Moniteur de la Phot. 1864. Horn, Phot. Journ. Bd. 21, S. 23.

3) Phot. Archiv. 1864. S. 287. Er wendete unpraktischer Weise ein Jodkalium-Collodion ohne Bromid an.

4) Kreutzer, Zeitschr. 1860. Bd. 2, S. 109. 60 g Aether, 40 g Alkohol, 1,6 g Pyroxylin, 1,2 g Jodcadmium, 0,2 g Bromcadmium, 1 g reines Colophonium.

5) Kreutzer, Zeitschr. 1861. Bd 4, S. 203.

6) Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 67.

7) Brit. Journ. 1860. S. 197. Kreutzer, Zeitschr. 1860. S. 361.

8) Phot. News. 1861. S. 161. Kreutzer, Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 225.

9) Phot. Mitth. 1867. Bd. 3, S. 113.

10) Heinlein, Photographicon. 1864. S. 155.

11) Simo, Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 44.

12) Keene, Phot. Archiv. 1863. S. 11. Er zog aber das Tannin-Gummiverfahren vor.

13) Robiquet und Duboscq (Kreutzer, Jahrber. 1856). England (Phot. Archiv. 1866. S. 284).

14) Alle von England versucht (Phot. Archiv. 1866. S. 284). Sämmtliche verdarben das Silberbad mit der Zeit.

15) 1 Th. Guajac in 480 Th. Collodion, Silberbad morphinhaltig, nach dem Silbern und Waschen mit Gelatinelösung übergossen und nochmals gewaschen; ohne Gelatine sind die Bilder weniger klar (Phot. Archiv. 1866. S. 206).

16) Er gab dem ihm von Poitevin empfohlenen Guajac den Vorzug und setzte 0,1 bis 0,2 g auf 100 g gut arbeitendes Collodion zu; das Harz wird zuvor in etwas Alkoholäther gelöst und in das Collodion filtrirt. Durch zu viel Guajac werden die Lichter des Negatives matt und die Schicht verliert den Zusammenhang. Die in einem bleiacetathaltigen Silbernitrat gesilberten Platten werden (ohne sie zuvor zu waschen!) in eine Auflösung von 1 pro Mille Chlornatrium mit $^1/_{10}$ pro Mille Gallussäure ge-

und sich dadurch auszeichnet, dass es stark reducirend (Jod absorbirend) wirkt; es wirkt von den Harzen am raschesten, ist aber nicht so beständig, da es theils sich selbst oxydirt, theils mit überschüssigem Silbernitrat sich allmählich zersetzt.

Ferner Gummiharz und Copaivabalsam[1]), ein Gemenge von Copal, Mastix und Thymianöl[2]), Canadabalsam[3]), Tolu- und Perubalsam[4]).

Citronen-, Rosen-, Gewürznelkenöl und dergl. wirken im gewöhnlichen Bromjod-Collodion den Harzen ähnlich[5]). Citronenöl wurde von Boivin als Zusatz zum Süssholzsaft-Präservativ zugesetzt, da Anisöl oder Vanille die Lichtwirkung verzögern[6]).

Werden Harztrockenplatten vor der Entwickelung in ein 3 bis 6 procentiges Silberbad getaucht und dann erst mit Pyrogallol und Silber hervorgerufen, so erhält man bessere Negative.

Setzt man eine Harztrockenplatte nach der Exposition den Dämpfen von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak aus, so wird die Wirkung sehr beschleunigt, und man erhält auch nach kurzer Belichtung gute Negative[7]).

Die Harztrockenplatten leiden im Allgemeinen an einer geringen Kraft und mehr oder weniger mangelnden Brillanz des Bildes.

Gelatine wurde 1856 zuerst von Norris als schützender Ueberzug von gewaschenen Jodsilber-Collodionplatten angewendet, um die Capillarität der Collodionhaut zu wahren[8]). Er goss auf die nach dem Silbern gut gewaschenen Platten eine etwas alkoholhaltige Leimlösung und trocknete in heisser Luft[9]). Firmin und Lassimore machten die Gelatinelösung mit Ammoniak alkalisch[10]). Long[11]),

---

taucht und abgewaschen. Wenn man die Empfindlichkeit und Haltbarkeit erhöhen will, übergiesst man noch mit einer alkoholischen Salicin-Gallussäure-Lösung (Phot. Archiv. 1877. S. 210 aus Moniteur de la Phot.).

1) Radbruch (Phot. Archiv. 1870. S. 32). Auf 480 Th. Rohcollodion, 4 Th. Jodnatrium und 3 Th. Bromcadmium. Die Harzlösung besteht aus 1 Th. Gummiharz, 1 Th. Copaivabalsam, 2 Th. Aether; davon werden 5 Tropfen auf 60 g Collodion gesetzt (aus Philad. Phot.).

2) Borie (Horn, Phot. Journ. Bd. 7, S. 43; aus Lumière. 1857).

3) Martin (Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 296) 0,5 Proc. im Collodion.

4) Martin. Von einer Lösung von 6 g Tolu, 2 g Perubalsam in 100 ccm Aether werden 5 Th. auf 100 Th. gewöhnliches Collodion gegeben.

5) Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 296.

6) Bull. Soc. franç. 1857. S. 313. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 196.

7) Borda (Heinlein, Photographicon. S. 173; aus Philad. Phot.). Liébert.

8) Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 84. Kreutzer, Jahrber. 1856 S. 80.

9) The Liverpool and Manchester phot. Journ. 1857. S. 19. Phot. Notizen. 1857. S. 377. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 176. Die Leimlösung besteht aus 12 Th. Leim, 670 Th. Wasser. 96 Th. Alkohol. Ist die Leimlösung nicht klar und glänzend, so wird gereinigt, indem man auf 480 g der Lösung einen halben Löffel Eiweiss zusetzt, schüttelt und in einem Wasserbade erwärmt. Beim Siedepunkt des Alkohols gerinnt das Eiweiss, und die Lösung wird filtrirt.

10) Bull. Soc. franç. 1856. S. 339. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 76. Man mischt 1000 g Wasser, 25 g Gelatine und das geschlagene Eiweiss eines Eies, siedet bis zum Gerinnen des letzteren, filtrirt und mischt auf je 100 g 10 g Ammoniak zu (Davanne, Bull. Soc. franç. 1857. S. 10. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 185).

11) The Liverpool and Manchester phot. Journ. 1857. S. 182. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 182.

Berry[1]) säuerten dieselbe mit Citronensäure an und überzogen damit die gewaschene Platte. Beckingham überzog die Platten mit glycerinhaltiger Leimlösung[2]). Ein alkalisches Gelatine-Präservativ wurde 1863 zuerst von Bartholomew und zehn Jahre später wieder von Sutton[3]) als Ueberzug für gewaschene Badplatten empfohlen.

In neuerer Zeit wurden wieder Gelatine-Präservative vorgeschlagen (vergl. S. 399) aber mit besserem Erfolge als früher verwendet, weil die älteren Experimentatoren Jodsilberplatten benutzt hatten, während man gegenwärtig die im Trockenverfahren empfindlicheren Bromsilberschichten mit alkalischer Entwickelung anwendet. Obernetter stellt sich eine Collodion-Bromsilber-Emulsion mit möglichst wenig Wolle dar, überzieht damit Platten und legt sie nach dem Erstarren in eine lauwarme Lösung von Gelatine mit wässerigem Alkohol; hierbei erzielt man eine bedeutende Empfindlichkeit, und es halten solche Platten den Lichteindruck fest, während nicht überzogene Platten schon nach kurzer Zeit „zurückgehen", so dass man genöthigt ist, dieselben bald nach der Belichtung zu entwickeln[4]) (vergl. auch Bd. II, S. 84).

Metagelatine nennt Lyte jene Form der Gelatine, in welcher sie nicht mehr beim Erkalten erstarrt (durch Kochen mit verdünnten Säuren) aber noch nicht Glycocoll bildet. Diese Lösung benutzte er 1857 als schützenden Ueberzug (Präservativ) für trockene Platten. Er gab mehrere Vorschriften dafür. Sie alle laufen dahinaus, dass der Leim mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Säure mit gepulverter Kreide abgestumpft und dann die Flüssigkeit wiederholt filtrirt wird, bis sie klar ist[5]).

Die Metagelatine hat keine weitere Verwendung als Präservationsmittel gefunden, weil sich mit viel einfacheren Mitteln dasselbe oder Besseres erreichen lässt.

Zucker wurde und wird viel als Trockenplatten-Präservativ verwendet. Anfangs verfolgte man dabei das Ziel durch Syrup oder Honig dauernd feuchte Platten zu erhalten. Die Anwendung von Honig wurde von Shadbald 1854 vorgeschlagen; die Platten müssen gut von überschüssigem Silbernitrat abgewaschen werden, sonst zersetzen sie sich leicht. Lyte überzog die gewaschenen Platten mit einer Lösung von Gummi und Honig[6]). Llewelyn benutzt mit Essigsäure angesäuerten Honig[7]); dieses Verfahren hiess Oxymel- (d. i. Sauerhonig-) Verfahren. Zucker-Syrup wurde bald nach dem Bekanntwerden des Schutzverfahrens mit Honig von Dauer[8]) und Merrit[9]) als gutes Ersatzmittel des Honigs vorgeschlagen. Lawson bediente sich des Himbeersyrups[10]). Alle diese Platten, zu deren Bereitung namentlich in den fünfziger Jahren zahlreiche Vorschriften gegeben wurden, sind klebrig, also keine

---

1) Phot. Notizen. 1857. S. 303. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 185.

2) London. Soc. Bd. 3, S. 163 und 209. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 172.

3) Davanne's Progrès de la Phot. 1877. S. 23. Sutton's Lösung bestand aus 100 Th. Wasser, 0,6 Gelatine, 0,2 Soda; Bartholomew's Lösung war ungefähr dreimal stärker.

4) Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 266. 2 Th. Gelatine, 60 Th. Alkohol, 40 Th. Wasser.

5) London. Soc. Bd. 3, S. 223, 287. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 185.

6) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 22.

7) Journ. phot. Soc. London. 1856. S. 126. Lumière. S. 153. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 68.

8) Siehe London Soc. Bd. 3, S. 290. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 174.

9) Horn, Phot. Journ. 1857. Bd. 7, S. 62.

10) Ebendaselbst. 1859. Bd. 11, S. 27.

eigentlichen Trockenplatten. An der klebrigen und leicht verletzbaren Oberfläche hängen sich unendlich leicht Stäubchen an.

Reiner Zucker in nicht zu concentrirter Lösung trocknet so ein, dass die Platten nicht mehr kleben, besonders wenn er mit anderen Substanzen verwendet wird. In den ersten Jahren wendete man starke Lösungen reinen Zuckers[1]) an, die man auch etwas mit Essigsäure ansäuerte[2]).

Der Zucker ist nach Lea nicht fähig, die Empfindlichkeit der Platten zu erhöhen; seine Wirkung ist rein mechanisch. Er krystallisirt nicht so leicht wie Tannin, Gallussäure etc., sondern geht in eine Art verhärteten Syrups über. Wenn auch Substanzen, die leicht krystallisiren, durch Vertheilung in einer Schicht (z. B. Tannin in Collodion) daran verhindert werden, so scheinen doch die einzelnen Partikelchen sich zusammen zu gruppiren. Eine Schicht, die keinen Zucker oder eine ähnlich wirkende Substanz (Gummi) enthält und mit der sensibilisirenden Substanz überzogen wird, trocknet zu einer harten festen Fläche ein, die sich durch Wasser nicht gleichmässig und vollständig befeuchten lässt. Wenn alle die Poren der Schicht mit Zucker etc. gefüllt sind, erhält man beim Abwaschen wieder eine vollständig poröse, viel leichter zu entwickelnde Schicht. Deshalb ist Zucker als Zusatz zu den meisten Präservativen vortheilhaft[3]).

Die Präservative sollen nicht stark zuckerhaltig sein, sonst bilden sich Krystallformen auf der Platte; dies kommt nicht vor, wenn man nur wenig Zucker zusetzt und die Platten trocken aufbewahrt[4]).

Caramel wurde von Bartholomew als Präservativ benutzt. Er übergoss einen vollkommen abgewaschenen und sensibilisirten Collodion-Ueberzug mit einer Lösung von Caramel. Die angewandte Concentration ist unwesentlich (von der Farbe des Gewürzessig bis zu der von Liqueur). Nach dem Trocknen wird exponirt. Die Negative werden klar, kräftig und tiefbraun[5]). Nach Constant, welcher seinem Albumin-Gallussäure-Präservativ Caramel zusetzte, ist Caramel nicht nur wegen seiner Farbe gegen Lichthöfe gut, sondern auch als Beschleuniger wirksam[6]).

Gummi arabicum. „Eine Platte wird mit einem Jod-, Brom- oder Jodbromsalz-Collodion überzogen, gesilbert und gewaschen; noch feucht wird sie mit einer Lösung von Gummi arabicum, Dextrin, Stärke, Leim, Eiweiss, Traganthgummi, vegetabilischen Schleimen, Caseïn u. dergl. überzogen, damit diese in Wasser löslichen Substanzen von den Poren der Schichten aufgenommen und das Zusammenziehen des Collodions beim Trocknen verhindert werde.“ Dies ist der Inhalt eines Patentes, welches Richard Hill Noris 1857 nahm[7]).

---

1) Merritt, Lumière. 1857. S. 29. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 173. Die gewaschene Platte wird in Zuckerlösung (1:3) getaucht. Diese Lösung wirkt wie Syrup.

2) Morgan, London. Soc. Bd. 4, S. 24. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 175. 2 Th. Zucker, 4 Th. Wasser, $^1/_2$ Th. Essigsäure. Die letztere sollte wahrscheinlich Schleier verhindern. Aehnlich arbeitet Whitham, welcher 60 Th. Zucker, 60 Th. Wasser und $2^1/_2$ Th. Eisessig nahm (Horn, Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 28. Journ. de Liverpool).

3) Phot. Archiv. 1869. S. 10.

4) Constant, Phot. Corresp. 1874. S. 45.

5) Bollmann, Phot. Monatshefte. 1862. S. 60.

6) Phot. Corresp. 1874. S. 82. Constant, „Le Collodion sec.“

7) The Repertory of patent invention. Bd. 19, S. 396. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 194. The Liverpool and Manchester phot. Journ. S. 108.

Man kann eine reine Gummilösung ohne weitere Zusätze auftragen; so goss Johnson eine Lösung von arabischem Gummi in destillirtem Wasser (specifisches Gewicht 1,01) auf und trocknete sie dann[1]).

Man kann auch die gesilberte ungewaschene Platte mit einer Gummilösung (1 : 10) oder 1 : 12) übergiessen und dieselbe wieder abwaschen; diese Trockenplatten verschlechtern sich bei warmem Wetter schon nach 14 Tagen[2]). Bessere Resultate scheint man zu erhalten, wenn die Gummilösung auf der Platte freiwillig trocknet. Sutton erhielt auf diese Weise weiche Negative, die rein in den Lichtern sind und dichte Himmel haben; die Platten lassen sich wahrscheinlich lange aufbewahren, wenigstens war drei Wochen nach der Präparation nicht die geringste Veränderung bemerkbar. Eine alte Gummilösung ist dem Erfolg hinderlich[3]). Gummi arabicum eignet sich besonders zu der sauren Entwickelung mit Pyrogallol und Silber, mit welcher er ein klares, detaillirtes und intensives Bild gibt[4]). Auf Bromsilberplatten mit alkalischer Entwickelung ist Gummi allein nicht sehr wirksam, bei weitem nicht so sehr, wie mit Gallussäurezusatz.

Die Combination von Gummi und Gallussäure als Präservativ wurde von Hardwich mit Erfolg verwendet[5]); der wesentliche Theil soll nach Hardwich Gummi sein, die Gallussäure ist nicht unbedingt nothwendig, verbessert aber die Beschaffenheit des Bildes. Gordon verband 1867 Gummi mit Gallussäure und Zucker, überzog damit die gut gewaschene Collodionplatte und erzielte empfindliche und haltbare Trockenplatten, welche sehr beliebt wurden[6]). Wenn auch der Zucker die Empfindlichkeit nicht erhöht, so ermöglicht er doch eine raschere und gleichmässigere Entwickelung[7]). Man rühmt an dem Gordon-Process neben der Haltbarkeit und Empfindlichkeit die zarte, künstlerische Wirkung der Aufnahmen[8]). Die nach diesem Verfahren dargestellten Bilder sind brillant und von schöner Detailwirkung[9]) und den auf nassem Wege hergestellten ähnlich[10]). Die Belichtung ist etwa doppelt so lang

1) London. Soc. Bd. 4, S. 23. Lumière, 1857. S. 146. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 193. Diese Trockenplatten zeigen nichts von dem grossen Uebelstande der Honig- oder Oxymelplatten, welche sich ungeachtet aller Vorsicht mit Staubtheilchen bedecken, wodurch die Schönheit der negativen Bilder beeinträchtigt wird.

2) Forster, Brit. Journ. Bd. 7, S. 81. Kreutzer, Zeitschr. 1860. Bd. 2, S. 235.

3) Phot. Archiv. 1862. S. 227. Gummilösung 1 : 20. Saure Entwickelung.

4) Sutton, Phot. Archiv. 1864. S. 55.

5) London. Soc. Bd. 6, S. 139. Kreutzer, Zeitschr. 1860. Bd. 1, S. 47. Arabischer Gummi 30 Th., Gallussäure 1 Th. und Wasser 480 Th. werden gelöst und filtrirt. Die gesilberte und gewaschene Collodionplatte kann (aber muss nicht) mit einer schwachen Kochsalzlösung (1 : 100) übergossen werden. Dann wird das Präservativ aufgetragen und getrocknet.

6) Phot. Archiv. 1867. S. 389; 1869 S. 43. Die Lösung besteht aus 3 g Gallussäure, 480 g Wasser, 20 g Gummi arabicum, 5 g Candiszucker. Die Platten halten sich Monate lang sowohl vor, als nach der Belichtung. Das Collodion besteht aus 480 ccm Alkoholäther (1 : 1), 3 g Jodcadmium, 1 g Jodammonium, 3 g Bromcadmium, 6 g Pyroxylin. Silberbad mindestens 1 : 12 (Phot. Mitth. 1870. Bd. 6, S. 121). Die Bilder können sauer oder alkalisch entwickelt werden.

7) Carey Lea, Phot. Archiv. 1869. S. 10.

8) Constant, Phot. Archiv. 1869. S. 22.

9) Phot. Archiv. 1868. S. 162.

10) Phot. Mitth. 1869. S. 236.

(bis dreimal) als bei nassen Platten. Enthält das Präservativ zu wenig Gummi im Vergleich zur Gallussäure, so erhält man Schleier; eine gewisse Menge Gummi ist nach Gordon nothwendig, um die Bilder klar zu halten[1]) [gilt für gewaschene Badplatten, also mit Spuren von Silbernitrat].

Die mit Gummi überzogenen Bad-Trockenplatten zeigen eine Tendenz zur Ablösung der Collodionhaut vom Glase. Ebenso Collodion-Emulsionsplatten, zu deren Sensibilisirung das Gummi-Gallus-Präservativ sonst recht gut ist.

Das Gummi arabicum wurde mit vielen anderen Substanzen combinirt. Gute Resultate erhält man, wenn man die Gallussäure im Gordon'schen Verfahren durch Tannin ersetzt. Die Platten werden gesilbert, gewaschen und dann mit dem Gummi-Zucker-Tannin-Präservativ übergossen. Newton[2]) und Dubost[3]) erhielten mit diesem Verfahren gelungene Trockenplatten-Negative, welche sich durch grosse Sauberkeit und harmonische Wirkung auszeichnen. Wird das Silberbad nicht gut abgespült, so verderben die Platten bald nach dem Ueberziehen mit dem Präservativ[4]).

Dextrin wurde öfters statt Gummi arabicum verwendet; es gibt so ziemlich dieselben Resultate.

Eine blosse Dextrinlösung als schützenden Ueberzug benutzte Dupuis[5]). Es wurde auch vorgeschlagen, die gewaschene Platte mit 3proc. Natriumphosphat, dann mit 1proc. Gallussäurelösung und schliesslich ohne zu waschen mit einer Lösung von Dextrin und Gummi arabicum zu übergiessen[6]). Marimer combinirte das Dextrin mit Honig und Campher[7]).

Albumin erwies sich als sicheres und wirksames Präservativ.

Professor Taupenot combinirte zuerst das Collodion- und das Albumin-Verfahren 1855 zu einem Trockenprocess[8]). Das vielfach erwähnte und früher oft verwendete Taupenot-Verfahren ist mehr ein Albumin- als ein Collodion-Verfahren, indem die Unterlage von Collodion-Jodsilber nur zur Vermehrung der Empfindlichkeit dient. Die Operationen dieses Processes sind folgende: Man collodionire zuerst eine Platte mit Jodbrom-Collodion (s. Bd. II, S. 229 und 522) und tauche sie wie gewöhnlich ins Silberbad, dann wasche man sie mit destillirtem Wasser ab, um das freie salpetersaure Silber zu entfernen. Dann wird eine Mischung von Albumin und Wasser, Jod- und Bromkalium (und manches Mal Zucker, Ammoniak u. dergl.) darüber gegossen (z. B. 100 Th. Albumin, 50 Th. Wasser, $^1/_2$ Th. Jodammonium, $^1/_4$ Th. Brom-

---

1) Phot. Archiv. 1871. S. 175; aus British Journ. So gab z. B. eine Lösung von 5 g Zucker, 3 g Gallussäure und 5 g Gummi in 480 g Wasser Schleier, während die Steigerung des Gummigehaltes auf 20 bis 40 g vollkommen klare Bilder gab.

2) Phot. Archiv. 1871. S. 290; aus Philad. Phot. Heisses Wasser 480 Th., Gummi arabicum 20 Th., Zucker 10 Th., Tannin 2 Th. Saure Entwickelung.

3) Phot. Archiv. 1873. S. 111. Befolgt das Newton'sche Verfahren.

4) Keene (Phot. Archiv. 1865. S. 313) wusch die Platte nach dem Silbern nicht, sondern überzog sie unmittelbar mit Gummi und Tannin.

5) Lumière. 1856. S. 175. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 74. Er verdünnte diese Dextrinlösung mit Wasser so weit, bis sie an der Syrupwage der Apotheker 3 bis 5 Grad zeigte, überzog die gut gewaschene Platte damit und liess sie am Feuer trocknen.

6) Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 286.

7) Horn, Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 43.

8) Constant, Phot. Corresp. 1874. S. 41.

ammonium und 3 Th. Ammoniak). Dies zerstört vollständig die Empfindlichkeit der Platte, die man bei Tageslicht trocknen kann. Zu beliebiger Zeit macht man sie abermals empfindlich, indem man sie in ein Bad von salpetersaurem Silber, mit Essigsäure angesäuert, eintaucht (z. B. 8 Th. Silbernitrat, 8 Th. Eisessig, 100 Th. Wasser). Die Platte wird dann mit destillirtem Wasser abgewaschen und entweder bei künstlicher Wärme oder freiwillig getrocknet. Entwickelt wurde mit saurer Pyro-Lösung und Silbernitrat. Man könnte auch reines Eiweiss ohne Jodkalium anwenden und es einfach durch Essigsäure gerinnen machen; alsdann ist aber die Adhärenz geringer, und es könnten sich Blattern bilden. Das Bild entwickelt sich auf der Oberfläche des Eiweisses und nicht auf dem Collodion. Der Taupenot-Process war durch die Schönheit der mit ihm erzielbaren Resultate früher berühmt, arbeitet aber langsam; er wurde vielfach modificirt.

In dem Fothergill-Verfahren[1]) und seinen Modificationen durch Bartholomew[2]), Ackland[3]), England[4]) und Gordon[5]) wird Eiweiss, dem ein wenig Silbernitrat beigemischt ist, als Ueberzug genommen. Die auf diese Weise präparirten Platten liefern vorzügliche Resultate, sind aber nicht sehr haltbar, sobald sie viel freies Silbernitrat enthalten und wenig empfindlich, sobald das Silbernitrat gut ausgewaschen und die Platte mit Eiweiss (ohne Silber) überzogen wird[6]).

Man kann die gewaschenen Platten mit einer ammoniakalischen Silberalbuminat-Lösung überziehen, dieselbe abwaschen und dann mit Gallussäure überziehen[7]) oder, was besser ist, eine Eiweisslösung mit Gallussäure versetzen und die Platten damit präserviren. Auf die letzte Weise verfährt z. B. Constant[8]). Er silbert Jodbrom-

1) Es besteht darin, dass eine collodionirte Platte gesilbert, gewaschen (aber nicht ganz vom Silbernitrat befreit), dann mit Eiweiss übergossen und schliesslich gut gewaschen wurde; die Schicht enthält Silberalbuminat.

2) Constantere Resultate als nach Fothergill erhält man nach diesem, wenn die Platte nach dem Silbern tüchtig gewaschen und dann mit einer Auflösung von Silberalbuminat in Ammoniak überzogen wurde.

3) Die gewaschene Platte wird mit ammoniakalischem Silberalbuminat überzogen und dann mit verdünnter Essigsäure das Silberalbuminat in den Poren des Collodions in bestimmter Menge präcipitirt (Phot. Corresp. 1866. S. 41).

4) Er suchte das Fothergill-Verfahren dadurch zu verbessern, dass er die albuminirte gewaschene Platte nochmals in ein Silberbad tauchte (Phot. Corresp. 1868. S. 211).

5) Ueberzog ebenfalls mit ammoniakalischem Silberalbuminat (Phot. Archiv. 1866. S. 187).

6) Vergleiche das Trockenplatten-Turnier in London (Phot. Archiv. 1866. S. 204). Constant, Phot. Archiv. 1867. S. 227.

7) Davis, Phot. Archiv. 1866. S. 204.

8) Aus dem Weissen eines Eies entfernt man den Hahnentritt, setzt 10 ccm Wasser zu und schlägt die Mischung zu Schnee. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen findet man unter dem Schaum so viel klares Eiweiss, dass man 4 ccm nehmen und zu 140 ccm Wasser geben kann. Der Mischung setzt man noch $^1/_3$ g Gallussäure und 2 g zerstossenen Caramel zu und filtrirt. Die Lösung hält sich nicht länger als 3 bis 4 Tage. Mit dieser Mischung werden die Platten zweimal übergossen und dann (ohne abzuspülen) getrocknet. Die Platten erscheinen nach dem Trocknen wie mit einem Firniss überzogen. Alkalische Entwickelung (Constant, Phot. Corresp. 1874. S. 86. Le Collodion sec.).

platten, wäscht sie und überzieht sie mit einer verdünnten Lösung von Eiweiss und Gallussäure, welche noch Caramel enthält (s. o.). Dieses Verfahren gibt gute Resultate. — Sutton empfahl Albumin mit Natriumbicarbonat zu mischen[1]).

Das Albumin spielt auch neben der chemischen eine wesentliche mechanische Rolle als Schutz- und Einhüllungsmittel der Collodionschicht. Dieselbe wird dadurch, namentlich nach dem Trocknen, so fest, dass sie sogar Reibungen widersteht, und das Ablösen des Häutchens ist nicht so häufig zu befürchten, wie bei anderen Trockenmethoden. Selbst das Abwaschen der Platten nach dem Albuminiren der Collodionschicht lässt noch genügende Mengen des Albumins zurück, um die genannten trefflichen Eigenschaften der Schicht zu erhalten. Der Ueberzug mit chlorammoniumhaltigem Albumin gibt Platten, welche schwerer zu entwickeln sind, am empfindlichsten sind sie mit Silbernitrat-Albumin, haltbarere Schichten gibt reines Eiweiss, welches mit gleichem Volumen Wasser verdünnt und mit etwa 3 Tropfen Ammoniak für jedes Ei versetzt ist[2]).

Tannin. Eine gesilberte gewaschene Jodbromplatte wird mit einer Lösung von Tannin überzogen. Diese alleinige Verwendung des Tannin zum Präserviren trockener Platten rührt von Major Russel im Jahre 1861 her[3]). Die von Silbernitrat befreite Platte wird mit einer Tanninlösung (ungefähr 1:30) übergossen. Die Stärke der Lösung kann variiren von 1:200 bis 1:20[4]). Je stärker die Lösung ist, desto röther erscheint das Bild beim Beginne der Entwickelung; stark beleuchtete Objecte geben mit starker Lösung ein rasch sich entwickelndes Bild, dessen Entwickelung man nur mit Mühe bewirken kann. Bei wenig Tannin und schwach beleuchteten Objecten entwickelt sich das Bild schwach und langsam. Wenn nur Brom im Collodion enthalten ist, kann die Tanninlösung stärker sein.

Mit der alkalischen Pyrogallol-Entwickelung wird die Belichtungsdauer der Tanninplatten sehr abgekürzt. Russel machte aufmerksam, dass in diesem Falle das Bromsilber ganz besonders wirksam ist[5]).

Wird das Tannin von der Platte nach dem Ueberziehen wieder abgewaschen, so arbeiten die Platten etwas weniger intensiv, geben aber leichter Schleier und sind sogar etwas empfindlicher. Das aufgetrocknete Tannin gibt klarere Negative und wirkt wie ein schützender Firniss[6]).

Auch Jodsilberplatten, welche durch Baden in Jodkaliumlösung fast ganz unempfindlich werden, erhalten durch Tannin einen Theil ihrer Empfindlichkeit wieder, wie Poitevin zuerst angab[7]) und H. W. Vogel bestätigte.

Die Tanninplatten halten das latente Bild einen Monat nach der Belichtung ganz gut fest und lassen sich nach dieser Zeit noch entwickeln; das nach zwei Monaten entwickelte war nicht so gut. Acht Monate nach der Belichtung kam unter dem Entwickler nicht mehr als die Spur des Bildes hervor[8]).

---

1) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 211.

2) Schnauss, Phot. Archiv. 1873. S. 165.

3) Major Russel's Tanninverfahren. Deutsch von De Roth. 1862.

4) Phot. Archiv. 1863. S. 295. In der Regel nimmt man eine 3proc. Lösung.

5) Phot. Archiv. 1863. S. 244.

6) Ebendaselbst. 1867. S. 40. Auf einen Collodionprocess, bei welchem das Tannin auf die gesilberte Platte aufgegossen und sofort wieder abgewaschen wurde, erhielt Möller 1883 ein deutsches Patent (Phot. Corresp. 1883. S. 340).

7) Phot. Corresp. 1865. S. 66.

8) Phot. Archiv. 1867. S. 139 und 171.

Russel verwarf Zusätze zur Tanninlösung und fand, dass z. B. Gummi arabicum wohl die dunklen Partien etwas besser bringt, aber die Neigung zur Schleierbildung steigert. Citronensäure erhöht die Klarheit auf Kosten der Empfindlichkeit. Ferner mischte Glover zum Tannin Honig und Albumin[1]), Keene Tannin und Gummi[2]), Kemp Malz und Tannin oder Malz, Tannin und Glycerin[3]), Gaillard Tannin und Dextrin[4]).

Gerbsaures Natron wurde von Haak zum Ueberziehen gewaschener Platten vorgeschlagen. Es wurde dadurch eine Beschleunigung der Lichtwirkung erreicht; es genügt die Hälfte der Exposition, wie bei reiner Gerbsäure (Tannin[5]). Auch ein Gemenge von Tannin, Gummi und Zucker, welches mit Soda alkalisch gemacht ist, wurde als Präservativ für gewaschene Badplatten vorgeschlagen[6]). Solche Platten neigen zur Verschleierung.

Galläpfel, mit heissem Wasser ausgezogen (1:50), verwendete Borlinetto[7]) als Trockenplatten-Präservativ (ähnlich wie das Tanninverfahren). Die Platten bleiben in ganz trockenem Zustande Monate lang brauchbar.

Gallussäure, deren beschleunigende Wirkung man schon von Talbot 1841 her kannte (siehe Talbotypie, Band II, S. 126), wurde schon in den fünfziger Jahren auf Collodion versucht. Russel kannte schon die Wirkung auf gewaschene Collodionplatten, und Fothergill theilte 1860 mit, dass Jodbrom-Collodionplatten, im Silberbade sensibilisirt, gewaschen, mit Kochsalzlösung von überschüssigem Silbernitrat befreit, durch wässerige Gallussäure empfindlich und zu Trockenplatten brauchbar werden[8]). (Gummi und Gallussäure s. S. 532.)

Morphin wurde als Präservativ nach Bartholomew in der Trockenplatten-Photographie eingeführt und 6 Jahre später nach Brooks wieder empfohlen[9]). Es wurde meistens das essigsaure Morphin verwendet. Die Präparation der Platten ist einfach; sie wurden nach dem Waschen 3 bis 4 mal mit einer essigsauren Morphinlösung, 1:250 bis 1:180, überzogen; nach Vogel[10]) genügt sogar eine Lösung von 1:1800.

Diese Methode ist besser als die ursprüngliche, nach welcher salzsaures Opium in dem Collodion oder Silberbad aufgelöst wurde[11]).

Die Platten sind nach der Präparation sehr empfindlich, man muss sie aber bald verbrauchen, denn mit jedem Tage verlieren sie mehr von ihrer Empfindlichkeit. Diese Platten sollen eine starke Ueberbelichtung ohne Nachtheil (Solarisation) vertragen[12]). Oft ist das Bild schon vor dem Entwickeln schwach sichtbar[13]). Nach Towler u. A. ist das Morphinverfahren unempfindlicher als das Kaffeeverfahren oder Albuminverfahren etc.[14]). Brooks wendete essigsaures Morphin (1:500) an, weil es sich besser löst als Morphin.

---

1) Phot. Archiv. 1864. S. 493.
2) Ebendaselbst. 1863. S. 11.
3) Ebendaselbst. 1863. S. 15.
4) Ebendaselbst. 1865. S. 275. 2 Th. Tannin, 5 Th. Dextrin, 100 Th. Wasser, 5 Th. Alkohol.
5) Phot. Corresp. 1867. 618 Th. Tannin, 84 Th. Natriumbicarbonat.
6) Aus Phot. News. Phot. Mitth. 1864. S. 21.
7) Phot. Archiv. 1869. S. 144.
8) Ebendaselbst. 1860. S. 185.
9) Phot. Mitth. Bd. 9, S. 71; aus Phot. News. 1872.
10) Ebendaselbst. 1875. S. 42.
11) Bartholomew, Phot. Archiv. 1862. S. 106.
12) Phot. News. Bd. 5, S. 12. Kreutzer, Zeitschr. 1863. Bd. 7, S. 59.
13) De Roth, Phot. Archiv. 1867. S. 233.
14) Phot. Archiv. 1868. S. 98.

Die Platten mit reinem Morphin halten sich besser als die mit essigsaurem Morphin; beim Arbeiten selbst findet man keinen grossen Unterschied[1]); es scheint sogar nach Vogel[2]) etwas energischer als Morphin, aber nicht so contrastreich zu wirken.

Eine mit Albumin überzogene Platte wird durch essigsaures Morphin noch empfindlicher gemacht[3]). Man hat Morphin mit Kaffee oder Tannin gemischt und Milchzucker zugesetzt[4]).

Laudanum (Opium) wurde von Newton mit Tannin und Gummi arabicum combinirt; er überzieht damit die gewaschenen Jodbrom-Chlorplatten (s. o.), nachdem er sie in eine Chlorammonium-Lösung getaucht hat[5]). Laudanum in alkoholhaltigem Wasser (1:12) gelöst, wurde von Saint-Florent als Präservativ benutzt; am besten fand er Laudanum von Sydenham[6]).

Nach H. W. Vogel wirkt eine Morphiumlösung (1:800) auf Bromsilber-Trockenplatten mit löslichem Bromid ungefähr ebenso stark sensibilisirend, wie eine Tanninlösung (1:200). Nach des Verfassers Ansicht bewirkt das Tannin kräftigere Negative. Nach Boivin steigert ein Gemenge von essigsaurem Morphin mit Pyrogallussäure die Empfindlichkeit mehr als ersteres allein[7]).

Kaffee. Das Kaffee-Trockenverfahren wurde von Baratti 1865 eingeführt. Die gewaschenen Platten werden mit einem Decoct von gepulvertem (gebranntem) Kaffee und Zucker übergossen[8]). Die Aufnahmen sind klar und fein, geben aber in den Halbtönen schwer eine genügende Dichtigkeit[9]). Das Kaffeeverfahren wurde besonders von Constant empfohlen[10]). Die Intensität der Negative steigt mit der Concentration; der Zucker verhütet Schleier und erleichtert das Entwickeln[11]). Die Platten sind viele Monate haltbar. Nach Constant ist eine Combination von Kaffee mit Zucker und Gummi arabicum besonders empfehlenswerth[12]). Am besten sei Mokka- und Martinique-Kaffee, weniger gut Java oder Dominique (die beiden ersten enthalten am meisten Caffeïn). Gut gebrannter Kaffee liefert kräftige, dunkelbraune Negative, der schwach gebrannte hingegen solche von grünlichem Ton; wahrscheinlich ist dies dem beim Rösten auftretenden Caramel zuzuschreiben[13]). Ungebrannter Kaffee macht

---

1) Phot. Mitth. 1873. Bd. 9, S. 249; aus Philad. Phot.

2) Ebendaselbst. 1872. Bd. 9, S. 115.

3) Schnauss, Phot. Archiv. 1873. S. 74.

4) Newton, Phot. Archiv. 1869. S. 219.

5) Phot. Mitth. 1875. S. 228 aus Anthony's Bulletin. 300 g Wasser, $3^1/_2$ g Tannin, $3^3/_4$ g Laudanum; der Zusatz von Laudanum zum Tannin veranlasst zuerst einen Niederschlag, dieser muss abfiltrirt werden, nachher fügt man $9^1/_2$ g Gummi arabicum zu.

6) Bull. Soc. franç. 1873. S. 318.

7) Moniteur de la Phot. 1877. Brit. Journ. 1877. S. 315. $3^1/_2$ Unzen Wasser, 8 Gran essigsaures Morphin, 2 Gran Pyrogallussäure, 4 Tropfen Eisessig.

8) Phot. Archiv. 1865. S. 261; aus Camera obscura. 300 g Wasser, 30 g gemahlener gebrannter Kaffee, 15 g Zucker. Ebenso Towler (Archiv. 1868. S. 98), Dubost (Archiv. 1868. S. 80).

9) Constant, Phot. Archiv. 1866. S. 403.

10) Phot. Archiv. 1867. S. 229; 1868. S. 147.

11) Jocelyn, Phot. Archiv. 1868. Bd. 9, S. 14.

12) Phot. Archiv. 1869. S. 219.

13) 150 ccm kochendes Wasser werden auf 15 g gepulverten Kaffee und 6 g Zucker gegossen. Andererseits in 150 ccm Wasser 6 g Gummi und 1,2 g Candiszucker

das Bild schwach, gebrannter intensiv[1]). V. Angerer zieht das Kaffeeverfahren bei Bad-Trockenplatten allen anderen vor[2]). Zucker-Gummi-Kaffee wurde auch bei Bromsilber-Emulsionen als Ueberzug angewendet[3]).

Das gewöhnliche Kaffeeverfahren, so vorzüglich es in den meisten Bedingungen ist, gibt nicht immer so viel Kraft, wie man wünschen möchte. Ein Abguss von gebranntem Kaffee mit einer schwachen Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gibt ebenso zarte Platten, wie gewöhnliche Kaffeeplatten, und sie lassen sich sehr kräftig entwickeln[4]). Gallussäure und Kaffee ist nicht empfehlenswerth. Constant verwirft die Methode Newton's, Morphin mit Kaffee und Milchzucker zu mischen[5]). Boivin empfiehlt sehr ein Decoct von gebranntem Kaffee, Zucker und Gummi, wobei der Gummi Harmonie und Klarheit bewirkt; die Platten sind vor und nach der Exposition haltbar[6]).

Die Wirksamkeit des Kaffee ist nicht (wie Constant meint) dem Gehalte an Caffeïn, sondern (wie Schnauss[7]) ausführt) der Kaffeegerbsäure zuzuschreiben; auch die Veränderung beim Rösten ist wichtig.

Thee. Eine Infusion von schwarzem Thee wurde als Ueberzug von trockenen Platten empfohlen. Der Extract desselben und auch des grünen Thees ist in der That sehr wirksam, weil er viel Tannin und daneben gummöse Substanzen enthält.

Carey Lea zog das Theeverfahren dem mit Tannin, Kaffee etc. vor; es sei empfindlicher als diese beiden und gebe klare schöne Negative, welche keine bei Kaffeeplatten vorkommenden Flecke an der Oberfläche zeigen. Eigenthümlicher Weise soll Thee am besten ohne Zucker und Gummi arbeiten, während Kaffee, Tannin, Pyrogallol im Trockenverfahren dadurch verbessert werden. Er taucht die gewaschenen Platten in eine filtrirte Infusion von 1 Th. Thee in 20 bis 24 Th. Wasser[8]).

Man setzte dem Theedecoct Zucker und auch etwas Alkohol zu und überzog damit die gewaschenen Badeplatten. So z. B. Hornig[9]), Belbèze[10]), welche die

---

gelöst und beide Flüssigkeiten filtrirt und gemischt. Nimmt man weniger Gummi, so verliert die Platte an Empfindlichkeit und Zartheit; nimmt man mehr, so löst sich die Schicht in Blasen ab (Phot. Archiv. 1871. S. 104). Wegen der Ungleichmässigkeit des Kaffees arbeitete Constant später nach dem Eiweiss-Gallus-Verfahren.

1) Boivin, Moniteur de la Phot. 1877. Brit. Journ. 1877. S. 315.

2) 70 g gebrannter gemahlener Kaffee werden mit 520 ccm siedendem Wasser in einer Kaffeemaschine übergossen. Nach dem Erkalten mischt man das gleiche Volumen einer Lösung von 2 g Gummi, 3 g Zucker in 500 ccm Wasser dazu. Muss innerhalb 36 Stunden verbraucht werden (Phot. Corresp. 1873. S. 204).

3) Abney's Emulsion Processer. S. 101.

4) Phot. Archiv. 1878. S. 71; aus Brit. Journ.

5) Ebendaselbst. 1869. S. 219.

6) $3^1/_2$ Unzen Wasser, 77 Gran Kaffee, 30 Gran Zucker durch einige Minuten gekocht und nach Zusatz von 30 g Gummi und 4 Gran Candiszucker filtrirt.

7) Phot. Archiv. 1872. S. 61.

8) Ebendaselbst. 1871. S. 264.

9) Hornig, Phot. Jahrb. 1875. Russischer Thee 2 Gewichtstheile, Zucker 5 Th. werden mit 100 Th. kochendem Wasser behandelt, hierauf die filtrirte Lösung mit 25 Th. Alkohol von 85 Grad Tr. versetzt.

10) Bull. Soc. franç. 1869. S. 34. Die Empfindlichkeit ist gleich dem albuminirten Collodion-Decoct von 100 ccm Wasser, 2 g Thee, 5 g Zucker und 5 ccm Alkohol. Es ist jedes gute Collodion für das nasse Verfahren verwendbar.



Feinheit und Reinheit der Platten rühmen. Kaiser hatte dem Theeabsud etwas gelöstes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt[1]).

Newton empfahl einmal[2]), zu zwei Löffeln Japanthee und Senfkörner, mit 250 bis 300 ccm kochendem Wasser auszuziehen, 2 Procent Milchzucker und etwas Alkohol zuzusetzen. Dadurch sollen die Platten viel empfindlicher als mit Thee allein werden. Es kann auch Senföl in Alkohol (1:4) statt der Körner gelöst werden.

Ferrocyankalium, dessen sensibilisirende Wirkung auf Jodsilber schon Hunt kannte, wurde von Reynold[3]) als sensibilisirender Ueberzug für gewaschene Jodbromplatten verwendet und als Trockenverfahren vorgeschlagen.

Grüne benutzte eine Lösung von 3/4 bis 1 Th. Caseïn[4]) in Ammoniak als Ueberzug für sensibilisirte und gewaschene Platten[5]).

Bier als Präservativ gibt wenig empfindliche, aber dünne, zarte Trockenplatten[6]); es wurde meistens mit Zucker oder Tannin vermischt; ähnlich wirkt Porter[7]). Sogar Champagner[8]), Rothwein und Tabak[9]), Ingwerwein und Malzessig[10]), Milch[11]), Milchserum[12]) und andere Substanzen wurden empfohlen und mit mehr oder weniger gutem Erfolge verwendet.

Als Präservative für gewaschenes Bad-Collodion zum Trockenprocess wurden noch benutzt: Absud von Hopfen[13]), Tabak[14]), Fichtensprossen[15]), Mastix,

---

1) Phot. Archiv. 1865. S. 88. 4 g gewöhnlicher Congothee wird mit 100 ccm Wasser und 100 ccm absolutem Alkohol gekocht bis die Theeblätter ganz aufgerollt sind; dann setzt man noch 200 ccm Wasser zu. Kurz vor dem Gebrauche versetzt man je 60 ccm des Absuds mit 4 bis 5 Tropfen concentrirter Lösung von doppelt kohlensaurem Natron. Die gewaschenen Platten werden zweimal damit übergossen und dann getrocknet.

2) Anthony's phot. Bull. Bull. Soc. franç. 1874. S. 39.

3) Phot. Archiv. Bd. 6, S. 434. Ferrocyankalium-Lösung 1:48.

4) Man stellt Caseïn dar durch Auskochen von frischem Quark mit Wasser, Waschen und Schütteln mit wässerigem Ammoniak mit Aether. Letzterer löst das Fett auf, während das Ammoniak das Caseïn löst. Die ammoniakalische Schicht wird klar abgehoben und aus derselben mit Essigsäure das Caseïn ausgeschieden.

5) Phot. Mitth. 1868. Bd. 5, S. 58.

6) Phot. Archiv. 1865. S. 262.

7) Buchy, Phot. Archiv. 1866. S. 115.

8) Bell, Brit. Journ. Phot. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 36.

9) Moniteur Phot. 1877. Brit. Journ. Phot. 1877. S. 329.

10) Davis, Phot. Archiv. 1866. S. 203.

11) Le Gray, Bull. Soc franç. 1857. S. 9. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 197. — Anthony (Liébert, Phot. en Amerique. 1878 S. 271). — Heinlein's Photographicon. 1864. S. 153. — Die Bilder sind fein, aber dünn.

12) Povarsky-Jaravko, Moniteur Phot. 1874. Bull. Soc. franç. Phot. 1874. S. 145. — Wurde mit Pyrogallol vermischt.

13) Kemp, Description of certain dry processes; Phot. Archiv. 1863. S. 215. — Tanninzusatz steigert die Empfindlichkeit.

14) Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 292. — Boivin (Moniteur de Phot. 1877. Brit. Journ. Phot. 1877. S. 329) spült die mit Tabak- und Gummidecoct übergossenen Platten ab und trocknet sie erst dann.

15) Dussol, Phot. Archiv. 1870. S. 164. Bull. Soc. franç. Phot. 1870. S. 86.

Sumach oder Catechin[1]). Ferner: Ratanhia-Extract[2]), Rosinen[3]), Brustbeerpaste [Pâte de jujubes][4]), Süssholz[5]), Quassia[6]), Carthamin[7]), Stärke[8]), Leinsamen[9]), isländisches Moos[10]), Quittenkerne[11]) und dergl.

In der Regel ist deren Wirksamkeit auf einen Gehalt an Zucker, Pflanzengummi, Gerbstoff, Alkaloïden zurückzuführen.

VII. Transparente Glaspositive mit Bad-Collodion-Trockenplatten.

Bis in die Mitte der sechziger Jahre verwendete man (neben dem Verfahren mit Eiweiss, welches in Bd. II, S. 147 beschrieben wurde) Collodion-Trockenprocesse zur Herstellung von Diapositiven für Stereoskopen oder Bilder zur Laterna magica oder für Opal- und Milchglas-Diapositive; ferner zu Vergrösserungen. Auch heute werden noch hier und da Collodion-Albuminplatten zur Herstellung sehr schöner Diapositive benutzt, desgleichen verwenden manche Photographen das Kaffee- oder Bier-Trockenverfahren für Vergrösserungen, jedoch sind diese Verfahren fast gänzlich durch die Chlorocitratgelatine-Platten, ferner Chlorbromgelatine-Platten mit Hervorrufung, sowie durch das Pigmentverfahren verdrängt worden.

Vermittelst des Collodion-Verfahrens kann man, sowie mit dem reinen Albumin-Verfahren (s. S. 147), mit Objectiven von sehr kurzer Brennweite ausserordentlich kleine und feine Bilder anfertigen. Gewöhnlich arbeitet man in diesem Falle nach einem Negativ, von dem dann ein Positiv von einigen Quadratmillimetern Grösse aufgenommen wird.

---

1) Croig, Phot. News. Bollmann's Phot. Monatshefte. 1864. S. 449.

2) Saint-Florent, Bull. Soc. franç. Phot. 1873. S. 318; soll etwas harte Negative geben.

3) Schnauss, Phot. Archiv. 1864. S. 335.

4) Brebisson, Collodion sec instantané. Phot. Archiv. 1864. S. 163. Dem Absud wurde Pyrogallol zugesetzt.

5) Boivin, Bull. Soc. franç. 1857. S. 313. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 196.

6) Bolton, Brit. Journ. Phot. 1868. Bull. Soc. franç. 1868. S. 272. Phot. Mitth. Bd. 5. S. 140. — Sleddon, Licht. 1870. S. 79.

7) Fowler, Aide mémoire de Phot. 1877. S. 44.

8) Von Lord Lindsay für die Platten zur Photographie vom Venusdurchgang benutzt.

9) Ziegler, Kreutzer's Jahrber. für Phot. 1856. S. 84. — De Molard (Barreswil und Davanne, Anwendung d. Chemie auf Phot. 1860. S. 139. — Jagor, Phot. Archiv. 1864. S. 20.

10) Aigner, Phot. Archiv. 1867. S. 82). — Soll so kräftige Schwärzen wie Tannin geben.

11) Boivin, Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 194.

Die Bilder auf Collodionplatten nehmen in einem Chlorgoldbad einen schönen Purpurton an; eine Sepiafarbe erhält man durch Tauchen in Quecksilberchlorid-Lösung und hiernach (nach Waschen) in ein Goldbad.

Einen warmen bräunlichen Ton gibt folgendes Bad: 2 Th. Ferridcyankalium, 2 Th. salpetersaures Uranoxyd, $^1/_{10}$ Th. Chlorgold, 480 Th. Wasser[1]).

Die transparenten Glaspositive für Vergrösserungen sollen im Allgemeinen zarter sein als für Fensterbilder oder Stereoskopbilder.

Towler[2]) beschreibt für Opalglasbilder mehrere Methoden. Die erste beruht auf einem reinen Albuminprocess: Die Platten werden mit einer Lösung von 2400 Th. geschlagenem Albumin, 25 Th. Jodkalium und 15 Th. Bromkalium (beide Salze zuvor in ein wenig Wasser gelöst) überzogen und in einem Silberbade von 1 Th. Silbernitrat, 10 Th. Wasser, 3 Th. Essigsäure und etwas Jodsilber sensibilisirt. Die Platten werden nach dem Trocknen unter einem Negativ exponirt und dann durch $^1/_4$ Stunde in eine warme verdünnte Galluslösung (1 Th Gallussäure, 60 Th. Alkohol, 450 Th. Wasser) gelegt, dann mit einer Lösung von 6 Th. Gallussäure in 1000 Th. warmem Wasser, der ein wenig Silberlösung zugesetzt ist, übergossen. Durch Vermehrung des Silberzusatzes wird die Entwickelung beschleunigt, durch Zusatz von Essigsäure einer etwa eintretenden Verschleierung entgegengewirkt.

Die zweite Methode besteht im Copiren auf gewöhnlichen Tannin-Trockenplatten.

Als Goldtonbad empfiehlt Towler entweder ein verdünntes neutrales oder schwach alkalisches Goldchloridbad oder eine Lösung von sel d'or (unterschwefligsaurem Goldchloridnatrium) oder ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Platinchlorid (4 Tropfen gesättigte Sublimatlösung, 1 Tropfen einer alkoholischen Platinchlorid-Lösung [1:480] auf ungefähr 10 ccm Wasser).

Gute Farbentöne von Transparentbildern erhält man mit dem Tanninverfahren, besonders wenn man als Ueberzug der gesilberten und gewaschenen Collodionplatten 1 Th. Tannin, $^1/_2$ Th. Honig und 50 Th. Wasser nimmt. Der Pyro-Hervorrufer mit Citronensäure ist besser als mit Essigsäure; auch muss man ziemlich viel Silbernitrat zufügen, sonst wird die Copie roth oder rothbraun anstatt purpurfarbig.

Warme Entwickler wirken schneller und geben angenehmere Töne; beim Vergolden gleicht sich dies indessen aus: Man kann mit Hilfe von warmen Entwicklern unterexponirte Bilder leicht retten[3]).

Bilder für die Laterna magica sollen dünn, sehr klar und fein gezeichnet sein, auch nicht so tief hervorgerufen werden, wie diejenigen für Stereoskopen. Diapositive für Vergrösserungen halte man zart und nicht allzu sehr von gelbbrauner, sondern mehr durchlässiger Farbe.

---

1) Robinson und Williamson, Phot. News. 1883. S. 5.

2) Humphrey, Phot. Journ. 1864. Bd. 12, S. 261 und 277.

3) Brit. Journ. Phot. 1884 S. 690. Phot. Wochenbl. 1884. S. 379.

Eine gute Methode zur Herstellung von Diapositiven zu Projectionsbildern ist die von Ackland[1]).

Die beste Methode hierfür, welche Resultate wie die berühmten französischen Bilder gibt, ist die mit Collodion und Albumin, und zwar in der folgenden sehr einfachen Modification. Man braucht: 1. Jodirtes Collodion. 1 Pyroxylin, 1 Jodammonium, 1 Jodtinctur (1:16), 48 Alkohol (spec. Gew. 0,830), 4 Aether (spec. Gew. 0,720). 2. Jodirtes Albumin. Das Albumin darf für diesen Zweck unter keiner Bedingung zu Schaum geschlagen werden, wie denn überhaupt jede Luftblase zu vermeiden ist. Zu 160 Theilen vom Dotter getrennten Eiweisses mischt man vorsichtig 1 Eisessig in 20 Wasser, indem man sanft mit einem Glasstabe rührt. Dann stellt man es eine Stunde bei Seite, worauf es sich in eine untere klare Flüssigkeit und eine obere, trübe, klebrige Masse getheilt hat. Die letztere entfernt man unter Neigen des Gefässes mit dem Finger in einem Klumpen. Die Flüssigkeit muss dann ganz klar, nicht opalisirend sein. Man seiht sie durch Mousselin, fügt 1,67 stärkstes Ammoniak, 1,75 Jodammonium und 0,25 Bromammonium hinzu. Diese Mischung hält sich, gut verkorkt, 12 Monate lang. 3. Silberbad. Das Silberbad besteht aus 1 Silbernitrat, 1 Eisessig, 10 Wasser. 4. Pyrogallol-Lösung. 1 Pyrogallol, 160 Wasser. 5. Entwickelungssilber. 1 Silbernitrat, 1 Citronensäure, 96 Wasser. 6. Fixirbad. Fixirnatron 1:5. 7. Tonbad. 1200 Wasser. 240 Fixirnatron, dazu 1 Chlorgold in 110 Wasser und 15 am Lichte geschwärztes Chlorsilber. — Man überziehe nun Glasplatten mit dem Collodion, wässere sie in Schalen und unter einem Wasserhahn, bis sie nicht mehr fettig erscheinen, und überziehe sie mit frisch durch Baumwolle filtrirtem Albumin (s. Fig. 66 und 67 in Band II, S. 152), indem man die erste kleine Menge ablaufen lässt, die zweite mehrmals ab- und aufgiesst, und dann übereck auf Fliesspapier trocknen lässt. So präparirte Platten halten sich, vor Feuchtigkeit geschützt, sehr lange. Sensibilisirt werden sie bei gelbem Licht durch 30 Secunden langes Eintauchen in das Silberbad; längeres Baden ist nicht gut. Dann wäscht man tüchtig unter einem Wasserhahn und trocknet in völliger Dunkelheit. Diese Platten, die sich, gut verpackt, lange halten, werden im Copirrahmen hinter dem Negativ bei zerstreutem Tageslicht 5 bis 30 Secunden, bei einem Tulpenbrenner in 20 cm Abstand 1 bis 5 Minuten exponirt. Eine langsame Entwickelung besteht aus 480 concentrirter Gallussäure-Lösung mit 1 bis 3 der Entwickelungssilber-Lösung; oder man überdeckt die ganze Platte mit Wasser, dem 1 Tropfen der Silberlösung beigefügt ist (2 bis 3 Minuten), lässt gut abtröpfeln und übergiesst mit

---

1) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 680. Phot. Wochenbl. 1884. S. 374.

1 Silberlösung und 120 Pyrogallol-Lösung. Nach einer Minute müssen die hellen Lichter erscheinen. Man giesst weiter ab und auf, bis die Details in der Aufsicht sichtbar sind und setzt dann dem Entwickler noch 7,5 Silberlösung zu, womit die nöthige Kraft erzielt werden soll. Trübt sich der Entwickler, so wird er frisch gemischt. Dann wird gewaschen, fixirt, unter dem Wasserhahne gespült, oberflächliche Unreinigkeit mit einem Baumwollenbausch abgewischt und das jetzt bräunlich-grüne Bild in das Tonbad gelegt, worin es $^1/_2$ bis 2 Stunden bleibt. Beim Trocknen dunkelt es nach.

Zur Herstellung von Stereoskopbildern präparirt man Taupenot-Trockenplatten (Collodion-Eiweiss-Platten), exponirt sie unter dem Negativ einige Secunden und entwickelt mit einem gemischten Pyrogallol-Gallus-Entwickler, welcher zusammengesetzt ist aus 1000 Th. Wasser, 3 Th. Gallussäure, 1 Th. Pyrogallol, 20 Th Alkohol und 5 Th Eisessig. Unmittelbar vor dem Gebrauche setzt man einige Tropfen Silberlösung zu. Vermehrung des Pyrogallol erhöht die Intensität der Schwärzen; war die Exposition zu lang, so kann man die Gallussäure vermindern und die Essigsäure vermehren. Schliesslich wird gewaschen und mit Fixirnatron (1:20) fixirt[1]).

Auch die Relation von 3 Th. Gallussäure, 1 Th. Pyrogallol und 1 Th. Citronensäure wurde empfohlen[2]).

Solomon[3]) überzieht Glasplatten mit jodirtem (nicht bromhaltigen) Collodion, silbert, wäscht, giesst Eiweiss mit Jod- und Bromammonium auf, trocknet und silbert wäscht und trocknet nochmals Als Entwickler dient $1^1/_2$ Th. Pyro, 12 Th. Essigsäure und 400 Th. Wasser, fixirt wird mit Fixirnatron. Die Brillanz kann durch ein Bad erhöht werden, welches Goldchlorid nebst Fixirnatronlösung enthält.

Hine empfiehlt den Kaffeeprocess für Transparente. Eine Platte wird mit Jodbrom-Collodion überzogen, im Silberbad sensibilisirt, gewaschen und mit folgendem Präservativ überzogen: 9 Th. Zucker, 24 Th. gebrannter gemahlener Kaffee werden mit 300 Th. Wasser gekocht, filtrirt und mit einer Lösung von 2 Th. Zucker, 9 Th. Gummi arabicum und 300 Th. Wasser gemischt. Die Platten werden aufrecht auf untergelegtem Fliesspapier getrocknet, im Copirrahmen unter einem Negativ exponirt. Man bedeckt dann die Platte mit Wasser, giesst eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak darüber und entwickelt mit Pyro und kohlensaurem Ammoniak (ähnlich wie auf S. 421 und 435 angegeben) fertig. Pyrogallol, Citronensäure und Silbernitrat gibt mehr Kraft und Brillanz[4]).

---

1) Humphrey's Phot. Journ. 1863. Bd. 15, S. 83.
2) Ebendaselbst. 1864. Bd. 16, S. 80.
3) Solomon, „Photography in four Lessons". Phot. News. 1874. S. 75.
4) Phot. News. 1875. S. 603.

NACHTRAG.

NEUERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE HERSTELLUNG VON RASTERNEGATIVEN FÜR ZWECKE DER AUTOTYPIE UND ISOTYPIE.

Wie wir bereits auf Seite 311 (Capitel XVI) des 2. Bandes ausführlich beschrieben, benöthigt man für die Zwecke der Herstellung von Halbton-Buchdruck-Clichés oder sogenannter Autotypien, der Rasternegative, welche in der Regel durch Vorschalten einer Kreuzrasterplatte vor die empfindliche photographische Platte in der Camera erzeugt werden. Die Theorie der Zerlegung des Halbtonbildes in Punkte und Striche bei diesem Process, den Einfluss der Blendengrösse, Rasterdistanz etc. auf die Grösse der Punkte und deren Zusammenfliessen in den Lichtern etc., haben wir insbesondere für Rund- und Quadratblenden genau beschrieben (S. 325).

Th. Placzek setzte auf Anregung des Verfassers dessen Versuche an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien fort[1]) und illustrirt seine Versuche durch mikrophotographische Vergrösserungen[2]) von Rasternegativen (circa 16malige Vergrösserung); die neben den Vergrösserungen abgebildeten Blendenformen entsprechen jenen Blenden, mit welchen die Punktformen erzielt wurden.

I. Vergleichung der Wirkung von runden und quadratischen Blendenöffnungen auf die Punktform der Rasternegative.

Bereits auf Seite 335 (Bd. II dieses Werkes) wurde erwähnt, dass mit quadratischen Blendenöffnungen die Herstellung von Rasternegativen leichter als mit runden gelingt.

---

1) Phot. Corresp 1896. S. 444.

2) Die schwarzen Punkte der Vergrösserungen der beigegebenen Figuren entsprechen den gedeckten Punkten im Negativ.

Man kann zwar bei richtiger Blendengrösse sowohl mit den runden als auch mit den quadratischen gute Erfolge erzielen. Ein leichteres Zusammenfliessen der Punkte in den Lichtern erreicht man jedoch mit der quadratischen Blende, wie Placzek's Vergrösserungen der erzielten Rastereffecte (Fig. 185) zeigen, da die Ecken der entstehenden quadratischen Punkte ein schnelleres Schliessen derselben herbeiführen.

Die transparenten Punkte in den Lichtern sind bei Anwendung einer quadratischen Blende auch grösser als bei Verwendung einer

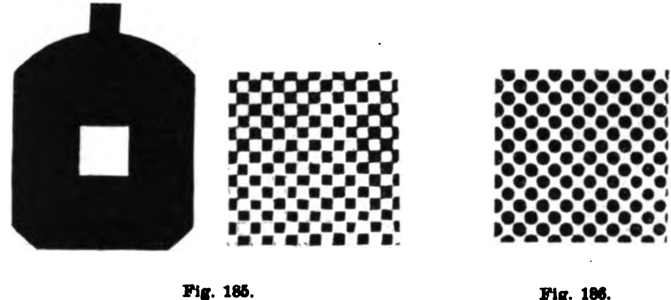


Fig. 185. Fig. 186.

runden, ohne dass ein Gitter in den Lichtern entsteht, wovon man sich durch Vergleich der Fig. 185 und 186 überzeugen kann.

Fig. 186 zeigt die Punktbildung mit Hilfe der runden Blende, welche mehr zur Gitterbildung geneigt ist.

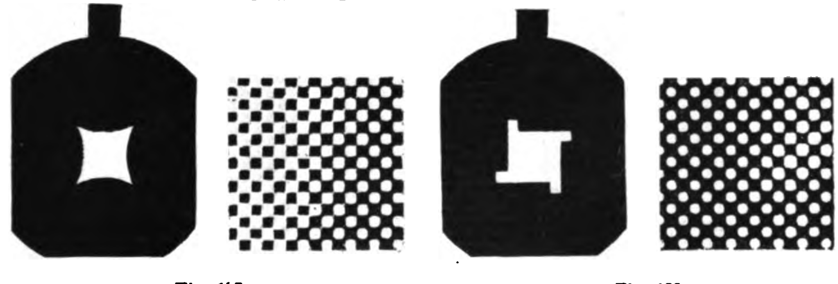


Fig. 187. Fig. 188.

Da aber grosse Punkte in den Lichtern durch längeres Aetzen zugespitzt werden können, infolge dessen das Cliché auch tiefer geätzt werden kann, so lassen sich solche Clichés auch besser drucken, was somit auch zu Gunsten der quadratischen Blende spricht.

Deshalb dürfte in der Regel der quadratischen Blende der Vorzug zu geben sein. Noch besser wirkt die Blende, wenn man die Seiten des quadratischen Ausschnittes etwas gegen die Mitte hin rundet (Fig. 187).

Wenn man ein Negativ betrachtet, welches mit einer genau quadratischen Blende (Fig. 185) hergestellt wurde, so wird man finden, dass die transparenten Punkte fast quadratisch sind; die beste Punkt-

form ist jedoch jene, wo die transparenten Punkte in den Lichtern sich der Kreisform nähern, welches durch Blende (Fig. 187) ziemlich erreicht wird.

Sehr beliebt sind auch die Levy-Quadratblenden mit ausgezackten Ecken (Fig. 188). Auch diese geben abgerundete, transparente Punkte in den Lichtern, ohne dass Gitterbildung leicht eintreten würde. Die Punkte sind analog jenen, welche mit der Blende Fig. 187 hergestellt werden.

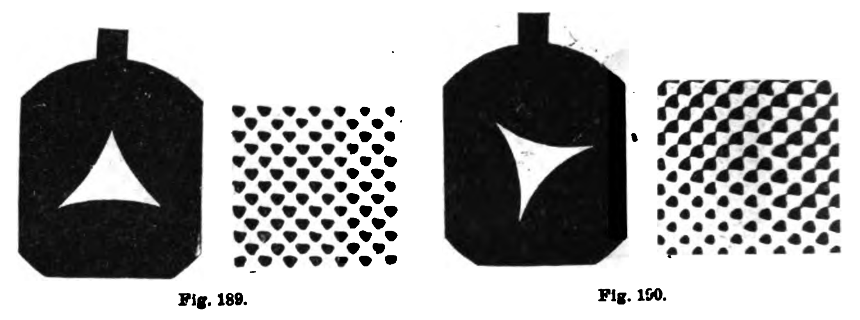


Fig. 189. Fig. 190.

Verwendet man Blenden mit dreieckigem Ausschnitte in verschiedener Stellung (Fig. 189 und 190), so werden die Punkte in Form kleiner Dreiecke zerlegt, welche mit der Stellung des Dreieckes etwas anders angeordnet sind (Placzek).

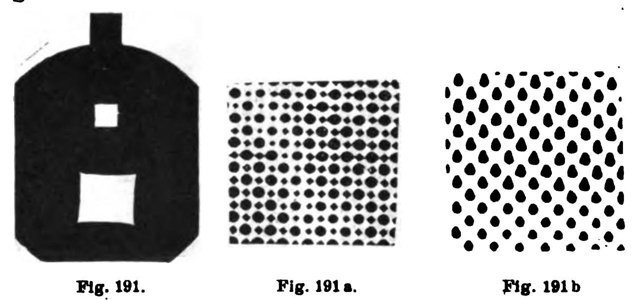


Fig. 191. Fig. 191 a. Fig. 191 b

An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien wurden durch Th. Placzek Versuche über die Wirkung verschiedenartiger, doppelt perforirter Blenden beim Rasterverfahren angestellt und die erhaltenen Negative vergrössert (Phot. Corresp. 1896. S. 452).

Sehr schöne Resultate werden mit der Blende (Fig. 191) mit den zwei quadratischen Ausschnitten erzielt. Es entsteht hierbei zwischen vier Punkten noch ein feinster Punkt (Fig. 191 a), welcher in den tiefen Schattenpartien fehlt, in den Halbtönen und Lichtern aber zur Geltung kommt.

Man erreicht mit diesen Blenden denselben Effect wie mit einem doppelt so feinen Raster; die Wirkung ist ganz analog der von Levy's neuem Raster[1]) mit dreifacher Liniatur (vergl. auch S. 568).

Feine Raster können, wenn die Punktbildung, wie sie Fig. 191a zeigt, angestrebt wird, nicht angewendet werden, da die feinen Punkte eine Aetzung nicht vertragen würden, dagegen kommen die Resultate, welche man mit Hilfe der gröbsten Raster erhält, denen gleich, welche man mit feinsten und daher auch theuren Rastern erhalten würde.

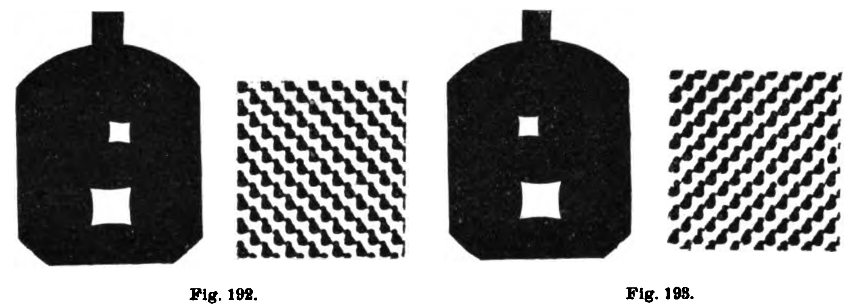


Fig. 192. Fig. 193.

Es ist jedoch nicht so leicht, den kleinen Punkt (Fig. 191a) stets in die Mitte zu bekommen, und es muss dieses durch Versuche festgestellt werden.

Verändert man die Entfernung der Mattscheibe vom Objectivmittelpunkte, so können zwei Fälle eintreten: entweder rückt der kleine

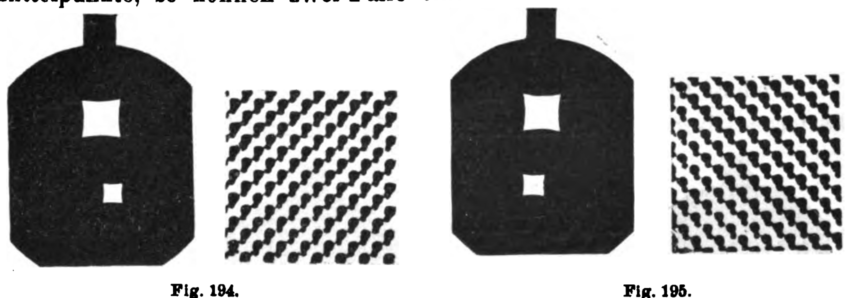


Fig. 194. Fig. 195.

Punkt nach oben oder unten, wächst dann mit dem grösseren Punkt zusammen, und es entsteht ein birnförmiger Punkt (Fig. 191b), welcher mit der Spitze nach oben oder unten gerichtet ist; dasselbe kann auch erreicht werden, wenn beide Centren der Blendenausschnitte etwas mehr auseinandergerückt oder genähert werden.

Man kann daher bei doppelt perforirten Blenden die Punkte beliebig nähern oder entfernen und dadurch die mannigfaltigsten Effecte erzielen. Wird die Lage der beiden Ausschnittscentren verändert, indem

1) Eder's Jahrbuch für 1895. S. 551.

man die Verbindungslinie der Ausschnittscentren den Rasterlinien nähert, ohne mit denselben parallel zu sein, so entstehen die verschiedensten Zickzacklinien. In Fig. 192 bis 199 ist die Lage der Punkte ersichtlich,

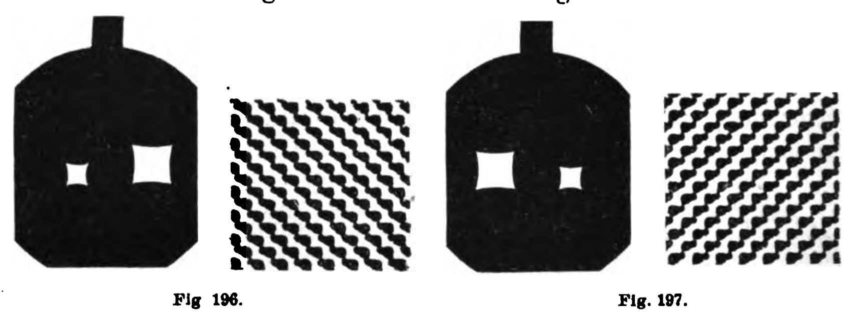


Fig 196. Fig. 197.

welche mit einer Blendenform, jedoch in verschiedener Lage zu erreichen ist.

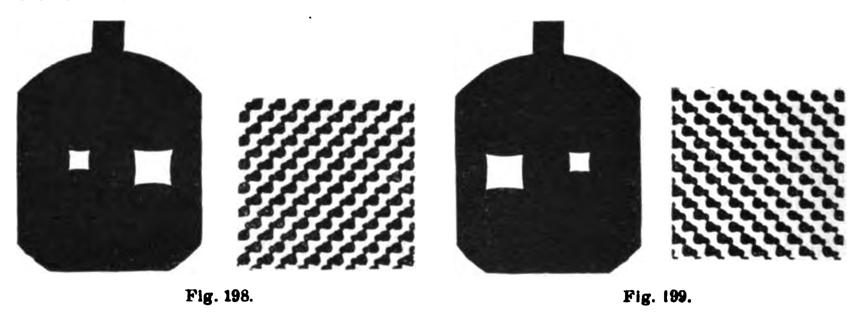


Fig. 198. Fig. 199.

Andere Blendenformen und deren Effecte bei der Herstellung von Rasternegativen mit Kreuzrastern sind in Fig. 200 bis 205 dargestellt.

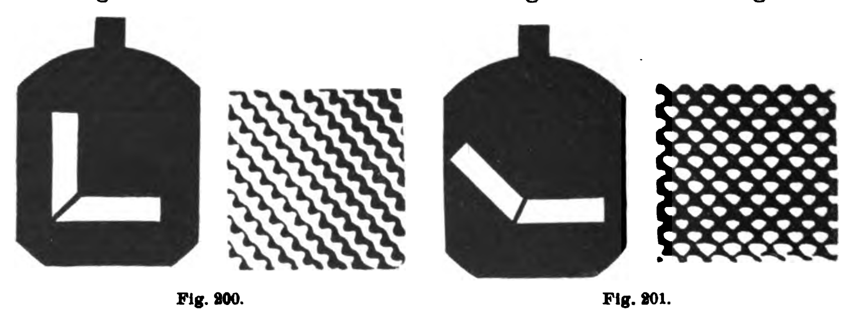


Fig. 200. Fig. 201.

Was den praktischen Werth solcher Blenden anbelangt, glaube ich, dass dieselben, mit Ausnahme der Blende Fig. 191, für den gewöhnlichen einfarbigen Druck von nicht so grosser Bedeutung sind, jedoch für den autotypischen Farbendruck von grossem Nutzen werden können, indem man, ohne die Lage des Rasters oder des Originals zu verändern,

durch einfaches Wechseln der Blendenformen einerseits, die Lage, die Form der Punkte andererseits für jede Farbe verändern kann.

Wie leicht sich durch die Blenden die Lage der Punkte verändern lässt, zeigen die Fig. 192 bis 199. Bedenkt man noch, dass durch

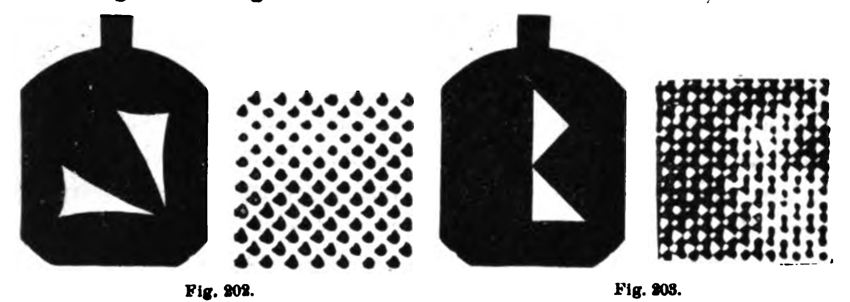


Fig. 202. Fig. 203.

andere Blendenausschnitte auch wieder verschiedene Punkte entstehen, so wird man begreifen, wie nützlich diese Blenden für die Farbenautotypie werden können.

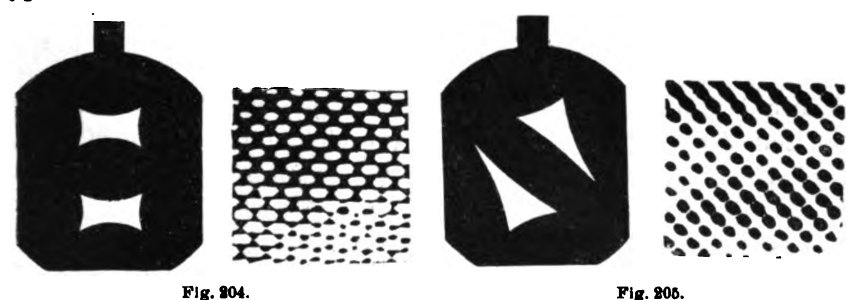


Fig. 204. Fig. 205.

Bei den doppelt perforirten Blenden gehört jedoch die vollkommene Kenntniss der Theorie für die Autotypie dazu, um bei jeder Vergrösserung oder Verkleinerung die vorgeschriebene Punktform sicher und schnell zu erlangen.

II. Nutzen des Blendenwechsels bei Rasteraufnahmen.

Ueber den Nutzen der doppelten Belichtung mit verschiedenen, während der Exposition gewechselten Blenden wurde bereits oben (S. 337) gesprochen.

Die kleinen Blenden geben, wie oben erwähnt wurde, kleine schwarze Punkte im Negativ.

Da die Schattenpartien nur aus kleinen gedeckten Punkten im Negativ gebildet werden dürfen, so sind also die kleinen Blenden nur für die Schatten geeignet, welche mit denselben auch schön durchgezeichnet werden.

In den Lichtern sind jedoch die Punkte zu klein; dieselbe Blende, welche die Schattenpartien gut durchgezeichnet hat, gibt monotone Lichter. Es entsteht ein über das ganze Bild sich verbreitendes Gitter, welches das Negativ unbrauchbar macht.

Dagegen geben grosse Blenden grosse Punkte; exponirt man daher mit einer grossen Blende, so werden die Punkte in den Lichtern gut, in den Schatten aber entstehen punktlose Stellen.

Würde man so lange exponiren, bis auch die Schattenpartien Punkte aufweisen, so wären die Lichter dann in der Regel zu viel geschlossen und liessen sich die feinen transparenten Punkte im Negativ bei erfolgter Uebertragung auf Metall schwer oder gar nicht ätzen.

Eine sehr kleine Blende ist daher so wenig für sich allein brauchbar, als eine sehr grosse; mit mittleren Blenden kann man bei geeigneter Arbeitsweise mit einer Belichtung brauchbare Negative erzielen. Exponirt man aber zuerst mit der kleinen und dann mit der grossen Blende, so wird man mit grosser Sicherheit sowohl die Schatten als auch die Lichter gut durchgezeichnet erhalten. Da die Helligkeit des Objectivs nach der Formel $\left(\frac{d}{f}\right)^2 : \left(\frac{d'}{f'}\right)^2$ [1]) bei Anwendung von kleinen Blenden bedeutend schwächer wird, so ist es eigentlich ganz logisch, dass mit der kleinen Blende länger exponirt wird, und nimmt in der Regel die Blende $^2/_3$ der gesammten Expositionszeit für sich in Anspruch, während $^1/_3$ derselben für die grosse Blende entfällt.

Sind im Original sehr tiefe Schwärzen, so exponirt man mit einer sehr kleinen Blende einige Minuten auf weisses Papier, wodurch erreicht wird, dass die Schatten etwas aufgehellt werden und dann im Druck nicht so klecksig kommen.

Nach Obigem könnte man meinen, dass die Mitteltöne nicht schön kommen, dem ist aber nicht so, da die grossen Blenden gegen die Schatten, die kleinen Blenden gegen die Lichter arbeiten und daher durch das Zusammenfliessen beider Wirkungen die Mitteltöne gut zur Geltung kommen. Es ist daher viel leichter, mit Blendenwechsel während der Exposition als mit einer Blende und einmaliger Belichtung ein gutes Resultat zu erreichen.

Die beste Form der Blende ist die quadratische. Die Lage der Blendenöffnung muss eine solche sein, dass die Seiten des Quadrates sich mit den diagonalen Rasterlinien kreuzen.

Die Grösse dieser Blenden ist für die Vorbelichtung ca. $f/40$ bis $f/50$ [2]), für die Schatten $f/15$ bis $f/20$ und für die Lichter $f/12$ bis $f/15$.

1) d = Blendendurchmesser, f = Focus des Objectivs.

2) Das heisst die Seitenlänge des Quadrates im Verhältniss zur Brennweite.



Für die grossen Blenden *f*/12 bis *f*/15 verwendet man mit Nutzen die Form der Levy-Blende Fig. 188), oder eine Quadratblende, welche nur zwei gegenüberliegende Ecken ausgezackt hat.

Für den Fall, dass man chemische Correctionsmethoden am Rasternegativ vornehmen will, kann das Rasternetz am Negativ stärker vorherrschen als sonst; man kann mit kleineren Blenden arbeiten und mit Erfolg eine Vorbelichtung mittels vorgehaltenen (vor das Original gebrachten) weissen Papieres anwenden; mit einer kleinen quadratischen Blende □ (beiläufig *f*/50) wird auf weisses Papier reichlich exponirt, z. B. 20 Minuten lang, dann mit einer runden (*f*/15 bis *f*/16) Blende das Original fertig exponirt (z. B. im Verhältniss zur genannten Vorbelichtung 6 bis 10 Minuten), wonach die Entwickelung mit 4procentigem Eisen-Kupfervitriol-Entwickler erfolgt.

W. Gamble empfiehlt für Amateurphotographen zur Herstellung von Rasternegativen die Anwendung von Gelatinetrockenplatten und zwar „Ilford process plates“. Er benutzt quadratische Blenden, oder in reiner quadratischer Form oder mit ausgezackten Ecken (nach Fig. 206). Die grösste Blende entspricht einem Verhältniss von $^1/_{20}$ des Focus (bezogen auf die Diagonale des Quadrates), die kleinste $^1/_{70}$. — Er exponirt zuerst mit einer grossen ausgezackten Blende $^1/_4$ der Belichtungszeit, dann $^2/_4$ der Zeit mit einer kleineren quadratischen (*f*/27), dann $^1/_4$ mit einer kleinen runden Blende (*f*/70) bei vorgehaltenem weissen Carton. Er copirt dann mittels Pigmentpapier, überträgt auf eine Kupferplatte und ätzt mit Eisenchlorid[1]) (Sturmey's Photographic Annual. 1896. S. 73).

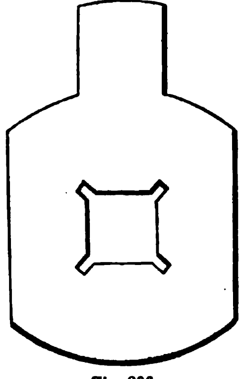


Fig. 206.

III. Behandlung der Rasternegative nach der Belichtung. — Correctur optisch mangelhaft zerlegter Rasternegative auf chemischem Wege[2]).

Wie aus unseren Ausführungen hervorgeht, kann durch entsprechende Variation der optischen Bedingungen während der Aufnahme die Auflösung des Rasternegativs in Punkte verschiedener Grösse durchgeführt werden: Man kann durch richtige Wahl der Blenden und des Abstandes des Rasters von der empfindlichen Platte die Zerlegung des Halbtonbildes in Punkt und Strich derartig führen, dass am fertigen Cliché die erhabenen Punkte in den Lichtern sehr dünn und weit von einander abstehend sind, während sie in den Schatten zu breiten Massen zusammenfliessen, welche nur durch helle Punkte an dem fertigen Druck unterbrochen sind und dadurch verhindern, dass die Schatten allzuschwer

1) Diese Methode ist analog der von O. Hruza vor einiger Zeit angegebenen (s. Eder's Jahrb. f. Photogr. 1895. S. 194; auch Bd. 4, S. 530 dieses Handbuchs).

2) Nach dem Artikel von Eder (Photogr. Corresp. 1896).

werden; natürlich äussern sich diese Pünktchen in den Schatten im Negative als feine, schwache, undurchsichtige Pünktchen.

Es ist ferner zu bemerken, dass ein Unterschied der Matrizen vorhanden sein muss, je nachdem dieselben zu Raster-Buchdruckclichés oder -Photolithographien dienen sollen. In ersterem Falle sollen die Punkte in den Lichtern grösser am Negativ erscheinen, als sie im fertigen Drucke sein sollen, weil beim Aetzen in die Tiefe die Punkte seitlich angegriffen und verkleinert werden. Bei dem photolithographischen Copiren aber wird der Punkt ähnlich drucken, wie er nach der Entwickelung erscheint, und man kann auf das nachherige Schmälerätzen der Punkte keine Rücksicht zu nehmen. Die Beschaffenheit der Negative in den Halbtönen und Schattenpartien kann in beiden Fällen gleichartig sein, aber besonders für die Hochätzung soll getrachtet werden, auch noch bis zu den Schatten im Bilde feine Punkte, die in tiefsten Schatten verlaufen, herzustellen.

Will man mit rein optischem Mittel während der Exposition dies erreichen, so muss man die Belichtungszeit, Blendenöffnungen und Rasterabstände sehr genau treffen und in jedem einzelnen Falle dem Originale anpassen. Dies ist ein zeitraubender und mühsamer Arbeitsgang, der sehr grosse Vorsicht erfordert und deshalb für die Massenerzeugung in der Praxis wenig expeditiv ist.

Es ist deshalb von hohem Werthe, Methoden zu kennen, welche die nachträgliche Variation der Punktdimensionen in Licht und Schatten gut zu reguliren gestatten, so dass man mit einem praktisch erprobten durchschnittlichen Arbeitsgange während der Aufnahme sein Auslangen findet und erst am fixirten Negativ durch mehrfach combinirtes Abschwächen und Verstärken die richtige Punktgrösse sich erzeugt.

Man darf nicht vergessen, dass bei jedem Rasternegative die einzelnen Punkte gewissermassen aus Kernschatten und Halbschatten gebildet sind; verstärkt man beide intensiv, so resultirt ein grosser schwarzer Punkt von der Grösse des Kernes und Halbschattens zusammengenommen. In den Lichtern entwickeln sich die Halbschattenringe der einzelnen Punkte sehr intensiv, so dass sie ziemlich lange einer Abschwächung widerstehen, wogegen sie in den Schatten so schwach sind, dass sie bei kurzer Einwirkung eines Jodcyan-Abschwächers verschwinden. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das Grössenverhältniss der Punkte in Licht und Schatten zu variiren, und wir können auf chemischem Wege die Resultate der optischen Rasterzerlegungen corrigiren.

Hierfür ist die erste Bedingung, dass die Negative genug Deckung (Silberniederschlag) besitzen, um an den Lichtern einer Abschwächung wenigstens für einige Zeit hinlänglich Widerstand zu leisten, während

in den Schatten die Abschwächung naturgemäss (zufolge der schwächeren Silberreduction) rascher vor sich gehen muss. Daraus ergibt sich folgender Arbeitsvorgang, welcher in unserer Anstalt nach vielfachen Versuchen als der beste erkannt wurde.

Man arbeitet mit klar arbeitendem Jodbrom-Collodion, 10procentigem Silberbade und 4procentigem Eisenvitriol-Entwickler mit Kupfervitriolzusatz (s. S. 313).

Das Negativ wird vor dem Fixiren mit Hydrochinon-Silberverstärkung gekräftigt, in Cyankaliumlösung fixirt, gewaschen, dann in feuchtem Zustande in dem Kupferverstärker, bestehend aus

Kupfervitriol	120 Th.
Bromkalium[1])	4 „
Wasser	1000 „

verstärkt, worin die Negative weiss werden, worauf man sie rasch, aber reichlich mit Wasser abspült (um die Oxydation des niedergeschlagenen Kupferchlorürs zu vermeiden) und dann in eine Lösung von 1 Th. Silbernitrat, 10 bis 20 Th. Wasser und einige Tropfen Salpetersäure legt, worin die Schwärzung fast momentan vor sich geht.

Hierauf erfolgt die Abschwächung mittels Jodcyan (d. i. Cyankaliumlösung, welcher man eine Lösung von Jod in Jodkalium zugesetzt hat, s. S. 315); man geht mit dem Abschwächen so weit, dass die Punkte in den Schatten fein und präcise (wie Nadelstiche, jedoch schwarz auf durchsichtigem Grunde) werden. Dann spült man bestens ab, wiederholt die Kupfersilber-Verstärkung und lässt (nach gutem Waschen) die Verstärkung mit Blei folgen. Durch diese Methode wird einerseits eine völlige Deckung und andererseits eine schöne Klarheit des Negatives, verbunden mit zarten Uebergängen vom tiefsten Schatten zum Halbton, erzielt, womit nicht nur die Arbeit des Copisten und Aetzers besonders erleichtert, sondern auch eine hübsche Stimmung des Endresultates bewirkt wird.

Durch diesen mit Aufmerksamkeit durchgeführten Process kann aber auch in sehr vielen Fällen eine Retouche mittels Roulette etc. an der geätzten Platte entbehrlich oder auf ein Geringes beschränkt werden.

Diese mehrfachen Kupferverstärkungen können unterbleiben, wenn das Rasternegativ klar und kräftig entwickelt war. Man geht dann nach dem Abschwächen sofort zur Bleiverstärkung über.

---

1) Das ist weniger Bromkalium, als der Verfasser früher angegeben hatte (siehe Seite 314), weil bei geringerem Gehalte an Bromsalz der Verstärker weniger zur Fleckenbildung neigt.

Die Bleiverstärkung besteht bekanntlich darin (s. Bd. II, S. 311). dass man eine Lösung von

Rothem Blutlaugensalz	6 Th.
Salpetersaurem Blei	4 „
Wasser	100 „

herstellt, filtrirt, das noch nasse Negativ darin badet, bis es gelbweiss geworden ist[1]). Man wäscht in fliessendem Wasser sehr gut, bis die Farbe weisslich wird, dann übergiesst man mit mässig verdünnter Essigsäure[2]) (verdünnt 1:1), wäscht wieder bestens und schwärzt dann mit Schwefelammonium (1:3), worin die Farbe intensiv schwarz wird.

Die Deckung ist nunmehr eine vollkommene.

Mit dieser Correctur der Rasternegative ist sehr bequem zu arbeiten. Man braucht auf die Schatten nicht so sehr zu achten, sondern mehr auf die Lichter und sollen sich die gedeckten Punkte gerade berühren; doch kann man selbst, wenn die gedeckten Punkte in den Lichtern sich nicht ganz berühren, also schon schwache Gitterbildung bemerkbar ist, durch den Bleiverstärker, der kräftig einen dichten Niederschlag aufbaut, die Punkte zum Schliessen bringen.

Beim Abschwächen kann man dann die zu grossen Punkte in den Schatten leicht zuspitzen, ohne dass dadurch die Lichter zu offen werden.

Durch die verschiedenen Verstärker hat man es ganz in der Hand, die Lichter offener oder geschlossener zu erhalten, je nachdem man es wünscht.

Beim Quecksilberverstärker werden die Punkte am wenigsten, beim Bleiverstärker am meisten ausgebreitet. Zwischen Quecksilber- und Bleiverstärker steht der Kupferverstärker, mit welchem man für gewöhnlich sein Auskommen finden wird.

IV. Verwendung doppelt durchlochter Blenden bei Rasteraufnahmen. — Graf Turati's Isotypie.

Graf Vittorio Turati in Mailand stellte im Jahre 1895 und 1896 Versuche über die Wirkung doppelt durchlöcherter Blenden bei Rasteraufnahmen an[3]) und stellte die Gesetze dieser „Doppelblenden-Projection" bei Rasterverfahren fest. Er nannte dieses Halbtonverfahren „Isotypie" zum Unterschiede von der gewöhnlichen „Autotypie", bei welcher mit regelmässig geformten, einfachen Blendenöffnungen gearbeitet wird.

---

1) Sollten hierbei Flecken entstehen, so wirkt der Bleiverstärker zu energisch und muss mit der Hälfte oder gleichen Theilen Wasser verdünnt werden.

2) Die Behandlung mit Essigsäure klärt die Negative, indem Trübungen der Schicht, zufolge Ausscheidung von kohlensaurem Blei, hierauf verschwinden.

3) Eder's Jahrbuch für 1896. S. 310; Phot. Mitth. 1895. Bd. 32, S. 177; 1896. Bd. 33, S. 89.

Graf Turati erläutert die Art der Projection einer doppelt perforirten Blendenscheibe und eines gewöhnlichen Kreuzrasters (s. Bd. II, S. 316, Fig. 123), oder wie er sich ausdrückt, die Gesetze der „isotypischen Blendenabbildung“ an nachfolgender Figur 207.

Sei: xy = die optische Achse des Apparates, D = die Doppelblende, dd' = die zwei Blendenöffnungen, R = der Raster, rr' = benachbarte Rasterlöcher, SS' = Stellungen der sensiblen Platte.

Es werden sich dann die Lichtstrahlen dP und $d'(P+P')$, welche sich in r treffen, nach der sensiblen Platte zu wieder von einander entfernen.

Verschiebt man die sensible Platte, welche sich in der Stellung S' befindet, in der Richtung der optischen Achse xy, dann werden sich die beiden Projectionen (Zwillingsprojectionen) pp der Blendenöffnungen d und d' nähern, resp. entfernen.

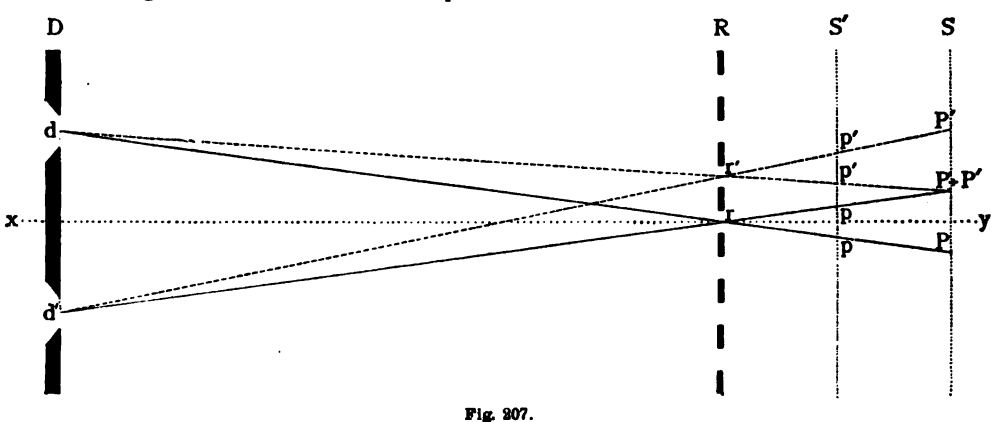


Fig. 207.

Nimmt man nun die Zwillingsprojectionen $p'p'$ durch das benachbarte Rasterloch r' in Betracht, so ist leicht einzusehen, dass bei der Stellung S der sensiblen Platte zwei Projectionen, p und p' (in $P+P'$), zusammenfallen. In dieser Stellung S haben wir demnach eine Anzahl Projectionen auf der Platte, welche der Zahl der Rasterlöcher entspricht (= erster isotypischer Fall).

Zwischen R und S wird die doppelte Anzahl — mehr oder minder gleichmässig vertheilt — vorhanden sein.

In der Mitte von R und S, in S', befinden sich die Projectionen gleichmässig vertheilt, d. h. in gleichen Abständen von einander[1]) (= zweiter isotypischer Fall).

1) Graf Turati bemerkt noch: „Mathematisch genau trifft dies nicht zu. Es würde nur dann der Fall sein, wenn die Strahlen dP und $d(P+P')$ parallel liefen, so dass $rr'(P+P')P$ ein Parallelogramm bildet; in Wirklichkeit ist aber



$$P(P+P') > rr'$$

Es folgert nun ganz allgemein aus der Aehnlichkeit der Dreiecke, beispielsweise rr' $(P+P')$ und dd' (PP'), dass sich die Entfernung der Blendenlöcher, dd', zu der Entfernung der Rasterlöcher, rr', verhält wie der Auszug der Camera zu der Entfernung des Rasters von der sensiblen Platte.

Dieses Gesetz ist für die Praxis vollkommen giltig und lässt sich dadurch noch erweitern, dass man für die Rasterlochentfernung (Fig. 208)

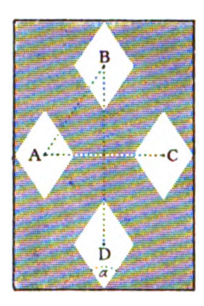



Fig. 208.

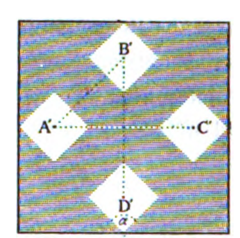


Fig. 209.

die verschiedenen Werthe derselben, AB, AC, BD — die wir als Rasternormalen bezeichnen — einsetzt, welche sich verhalten wie

$$1:2\sin\frac{\alpha}{2}:2\cos\frac{\alpha}{2},$$

wenn α der spitze Winkel ist, unter welchem sich die Rasterlinien schneiden[2]). Ist dagegen

$$\alpha = 90 \text{ Grad},$$

---

und ferner vergrössern sich die Distanzen der Projectionen nach dem Rande der sensiblen Platte zu. Wenn daher beispielsweise die Projectionen pp, $p'p'$ .... in der Stellung S' (Fig. 207) im Mittelfelde der Platte gleichweit von einander abstehen, so werden sie sich, nach dem Rande zu, immer mehr entfernen.

Es ist hier noch darauf hinzuweisen, dass die eigentlichen Grössenverhältnisse, welche in der Camera stattfinden, in Fig. 207 wegen Raumbeschränkung nicht zum Ausdruck kommen können: dieselben gestatten in der Praxis die Strahlenbündel dP und $d(P+P')$ als parallel und die Entfernungen der Projectionen als gleich zu betrachten.

Dieser Fehler — welcher auch für die gewöhnliche autotypische Punktbildung in Betracht kommt — macht sich übrigens nur bei grossen Formaten und kurzen Brennweiten bemerklich; bei längeren Brennweiten ist derselbe absolut belanglos. Es ist dies hauptsächlich der Grund, weshalb man für autotypische Aufnahmen — und besonders für grosse Formate — Objective von langer Brennweite anwenden muss. Weitwinkel sind wegen ihrer kürzeren Brennweite nur dann zu empfehlen, wenn man bei kürzester Rasterdistanz einen guten ‚Schluss' (Zusammenwachsen der Punkte) bekommen will."

2) Selbstverständlich gilt dies nur für Kreuzliniaturen von gleichen Abständen, d. h. für solche, in welchen die beiden kreuzbildenden Liniaturen gleich gezogen sind.

wie es bei den gebräuchlichen Kreuzrastern der Fall ist (Fig. 209), so gelten nur zwei Werthe, $A'B'$ und $A'C'$ ($=B'D'$), welche sich verhalten wie

$$1:\sqrt{2}.$$

Bezeichnet man also (Fig. 210) mit:

α — die Entfernung, dd', der Blendencentren,

β — die Entfernung, rr', zweier Rasterlöcher,

γ — die Blendendistanz, ab, von der sensiblen Platte,

δ — die Rasterdistanz, rb, von der sensiblen Platte, welche letztere bei der Stellung S (siehe Fig. 207) betrachtet wird,

so gelten folgende Gleichungen:

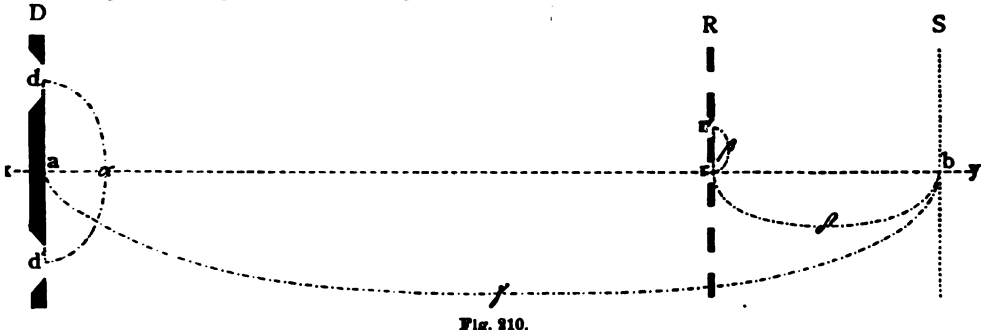


Fig. 210.

Erster Fall = es coincidiren je zwei Projectionen der Blendenlöcher, und sind deswegen dieselben in gleicher Anzahl der Rasterlöcher vorhanden (Fig. 211 und 212).

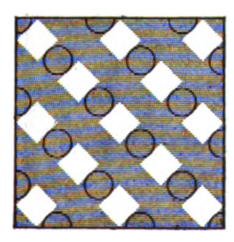


Fig. 211.

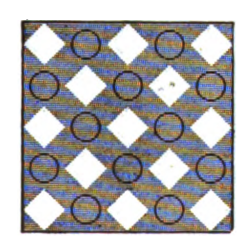


Fig. 212.

Hier gilt die Gleichung:

$$\alpha : \beta = \gamma : \delta,$$

wenn die Verbindungslinie der Blendencentren — welche wir als Blendennormale bezeichnen — mit einer Rasterlinie parallel läuft (Fig. 213).

Es wird diese Gleichung:

$$\alpha : \sqrt{2\,(\beta)^2} = \gamma \cdot \delta,$$

wenn die Blendennormale zu den Rasterlinien im Winkel von 45 Grad steht (Fig. 214).

Zweiter Fall = die Projectionen sind in doppelter Anzahl der Rasterlöcher und in gleichem Abstande von einander vorhanden (Fig. 215 und 216).

In diesem Falle befindet sich die sensible Platte in der Stellung S' (siehe Fig. 207), und halbirt sich der Werth von $\mathfrak{z}$.

Es ist wichtig, sich von diesen Verhältnissen ein klares Bild zu machen, wenn man für eine bestimmte Projectionsfigur die entsprechende Blende construiren will.

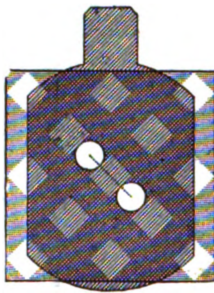



Fig. 213. Fig. 214.

In der Praxis wird man sich durch allerdings zeitraubendes Probiren auch ohne mathematische Berechnungen helfen können. Hat man die Daten gefunden, und die richtigen Blenden construirt, kann man auch so gute Negative nach diesem Verfahren herstellen. Es ist ebenso

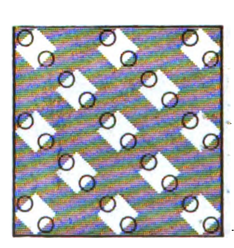
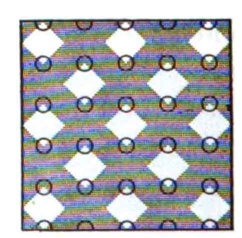




Fig. 215. Fig. 216.

wenig nöthig, dass der Photograph mit der wissenschaftlichen Grundlage seiner Negativmethode vertraut sei, als dass er die Berechnung seiner Objective auswendig kenne, um Gutes zu erzielen. Desgleichen werden auch nicht die Halbtonphotographen der Zukunft — wie befürchtet wurde — die Hochschule zu absolviren nöthig haben, und trotzdem Gutes leisten können. Es wird ihnen die praktische Beschreibung einer sicheren Arbeitsmethode vollkommen genügen. Es ist diese leichter verständlich nach einer mikroskopischen Beobachtung der Bildebene, welche ohne Schwierigkeit in folgender Weise durchzuführen ist.

Es wird vorausgesetzt, dass der Operateur im Besitz guter Apparate für autotypische Aufnahmen sei, und zwar guter Objective und guter Lochraster. Die Cassetten sollen ein mechanisches Verstellen des Rasters erlauben (d. h. es muss der Abstand des Rasters von der empfindlichen Platte leicht verstellbar sein).

Ist der Apparat aufgestellt, so konstruire man eine Doppelblende wie in Fig. 214. Diese Blende setze man so in das Objectiv, dass die Blendennormale der grösseren Rasternormalen (*B' D'*, Fig. 209) parallel läuft. Lässt man dagegen die Blendennormale der kleineren Rasternormalen (*A' B'*, Fig. 209) parallel laufen, so ändern sich die Verhältnisse, wie man leicht bemerken wird, in bestimmter und für die Praxis zu berücksichtigender Weise.

Zur mikroskopischen Beobachtung der Rasterprojectionen auf der Bildebene wendet man ein sogen. Einstellmikroskop an [1]).

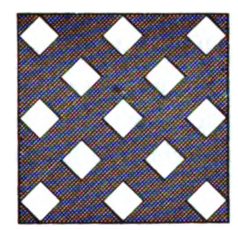


Fig. 217.

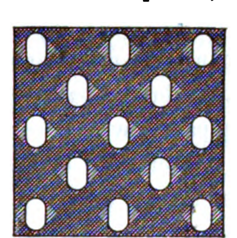


Fig. 218.

Man ersetzt die sensible Platte durch eine Spiegelscheibe, auf welche ein Kreuz mit Diamant eingeritzt wurde, bringt die Cassette offen in den Apparat und beobachtet nun mit dem Mikroskop — nachdem man das Kreuz (Projectionsebene) scharf eingestellt hat, wie dies bei der Einstellung mikroskopischer Objecte gebräuchlich ist — die kleinen Blendenprojectionen.

Sind nun die Blendenöffnungen stark beleuchtet (etwa durch einen Heliostat oder eine andere starke Lichtquelle), so erkennt man deutlich die hellen Doppelprojectionen auf dunklem Grunde und kann nun mit Leichtigkeit beobachten, wie dieselben sich beim Verstellen des Rasters nähern, resp. entfernen, oder zusammenwachsen und verschmelzen.

Liegt der Raster unmittelbar auf der Spiegelplatte, so dass er mit derselben in Berührung kommt, so sieht man ganz scharf das Bild des Rasters selbst (Fig. 217).

---

1) Sehr zweckmässig ist das Gaillard'sche Einstellmikroskop „Vagus“, weshalb dieses kleine und leicht zu handhabende Instrument auch für die autotypische Einstellung zu empfehlen ist.

Entfernt man ihn nur wenig, so fangen die ursprünglich scharfen und quadratischen hellen Punkte an rundlich, verschwommen und länglich zu werden (Fig. 218), um sich bei einer gewissen grösseren Entfernung in zwei freistehende Punkte zu theilen (Fig. 219).

Die Distanz derselben wächst — bei weiterem Entfernen des Rasters von der Spiegelplatte — mehr und mehr, bis die Punkte gleichmässig über die Fläche vertheilt erscheinen (Fig. 220).

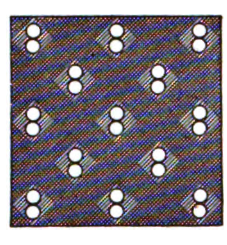


Fig. 219.

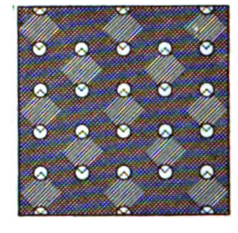


Fig. 220.

Verstellt man nun den Raster noch allmählich weiter, so stossen schliesslich je zwei benachbarte Pünktchen — und zwar diejenigen, die vorher nicht gepaart waren — zusammen (Fig. 221), verschmelzen (Fig. 222) und decken sich endlich zu einem einzigen lichtstärkeren und grösser erscheinenden Punkt[1]) (Fig. 223[2]).

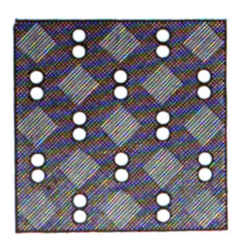


Fig. 221.

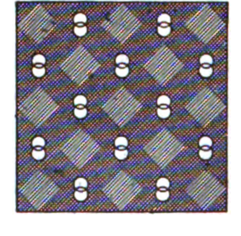


Fig. 222.

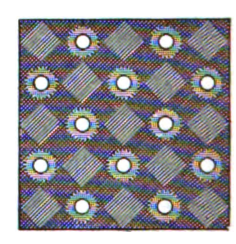


Fig. 223.

Will man sich im Grossen ein klares Bild der beschriebenen Erscheinungen machen, so benutze man zweckmässig eine gewöhnliche photographische Camera mit einem oder noch besser zwei Objectiven, stelle auf eine mit zwei weissen runden Scheiben beklebte schwarze Fläche ein und schiebe nun den Auszug ganz ein, hierauf allmählich wieder heraus. Genau dieselben Erscheinungen, wie unter dem Mikroskop bei obigen Versuchen, zeigen sich auf der matten Scheibe.

---

1) Der Punkt erscheint jetzt grösser wegen doppelter Lichtintensität.

2) Misst man die Rasterentfernung bei Erscheinung von Fig. 220 und die bei Erscheinung von Fig. 223, so findet man, dass letztere das Doppelte der ersten beträgt. Es entspricht dies den gegebenen Gleichungen.

Das Uebereinstimmen der isotypischen mit den autotypischen Gesetzen soll aus folgendem hervortreten.

Die mathematischen Verhältnisse, die für die Doppelblendenprojectionen gelten, gelten insofern auch für die Projectionen einer einzigen centralen Blende von irgend welcher Form, als man für die Entfernung der Blendencentren einfach den Blendendurchmesser — resp. die Blendennormale — (Fig. 224) in die Gleichung einsetzen kann.

Der besprochene erste isotypische Fall (welcher allein bei dem autotypischen Negativ in Frage kommt), wo je zwei Projectionen coincidiren, correspondirt dann mit dem autotypischen Fall, in welchem sich zwei Projectionen gerade berühren; wo also — um mit dem Praktiker zu reden — das Negativ gerade Schluss bekommt.

Betrachtet man diesen Fall mit den verschiedenen Rasternormalen, so gilt für die kleinere Normale (vergl. Fig. 209) das Projectionsbild Fig. 225 und für die grössere das Projectionsbild Fig. 226.

Ersteres Bild stellt den für die Autotypie allein gebräuchlichen Fall der Schlussbildung dar, indem die Projectionen auf dem Negative transparente Zwischenräume zwischen sich lassen. Es kann hier letzterer Fall nicht in Frage kommen, weil dabei die Projectionen sich derart berühren, resp. decken, dass sie auf dem Negative — wie aus der betreffenden Figur ersichtlich — eine ununterbrochene schwarze Fläche bilden würden [1]).

Der erstere Fall der Schlussbildung, für den die Gleichung gilt

$$\alpha : \beta = \gamma : \delta$$

in welcher, wie in Fig. 210,

α die Blendennormale (Blendendurchmesser),
β die Rasternormale,
γ den Cameraauszug,
δ die Rasterdistanz

bedeutet, ist in der Fig. 227 schematisch dargestellt.

Die beiden Projectionen, MM und NN, berühren sich in MN. Steht die Platte dem Raster näher, etwa in s, so werden die Projectionen mm und nn kleiner und können sich nicht mehr berühren.

Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke $dd'(MN)$ und $rr'(MN)$ folgert

$$dd' : rr' = a(MN) : b(MN).$$

1) Dieser Fall kann in der Praxis benutzt werden. Er dient sehr gut zur leichten Erzielung grösseren Effectes durch vollkommen weisse (resp. gedeckte) Flächen — wie man solche gewöhnlich durch künstliche Deckung herstellt, — indem man für die Schlussbelichtung (welche sehr kurz sein soll) den Raster auf grössere Entfernung bringt, oder einfach nur die Blendennormale zweckmässig vergrössert.

Sucht man nun beispielsweise — um eine praktische Anwendung des Gesetzes zu geben — für einen Raster von 5 Linien pro Millimeter (Rasterlochdistanz = 0,2 mm), bei einer Rasterdistanz von 5 mm und einem Auszuge von 1 m, den richtigen Schlussblendendurchmesser x, so findet man

$$x : 0{,}1 = 1000 : 5$$

$$x = \frac{1000 \times 0{,}1}{5} = 20\,\text{mm}.$$

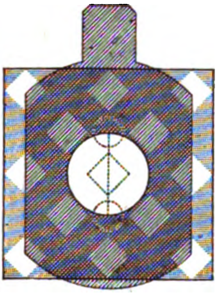


Fig. 224.

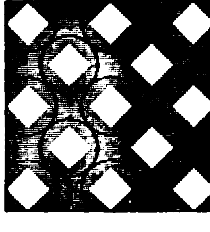


Fig. 225.

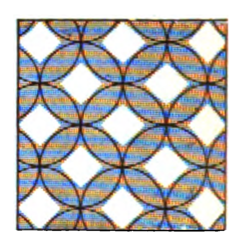


Fig. 226.

Für diesen Schlussfall besteht gleichzeitig die Erscheinung des vignettirten Punktes.

Es ist dies ein Lichtpunkt, welcher von seiner Mitte nach dem Rande zu gleichmässig an Intensität abnimmt. Die grösste Intensität hat dieser Punkt in der Mitte, wo die Spitze des Lichtkegels, welcher

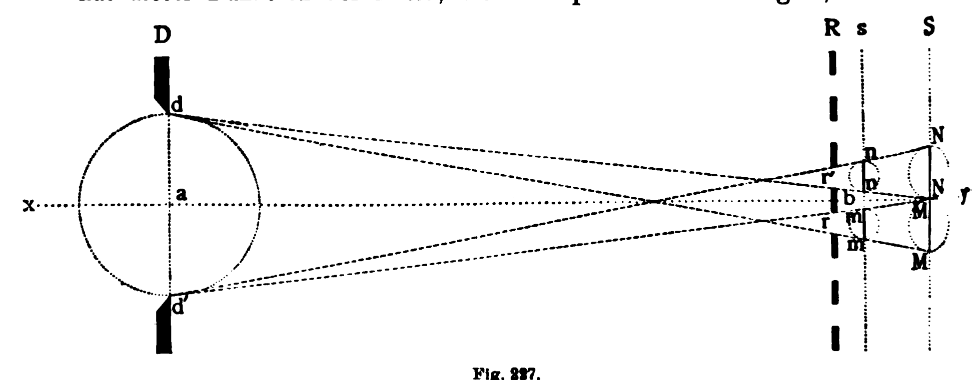


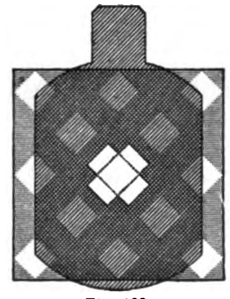
Fig. 227.

von der Blendenöffnung durch das Rasterloch auf die Platte fällt, auftrifft. Hier sieht gewissermassen die Platte die volle Blendenöffnung, während nach dem Punktrande die wirksame Blendenöffnung kleiner wird und am Rande ganz verschwindet.

Dieser vignettirte Punkt besitzt für die autotypische Praxis Wichtigkeit. Je nach der Exposition resp. der Intensität des Lichtes wird er kleiner oder grösser ausfallen, und man hat ausserdem noch in der Hand,

seine Grösse durch Behandlung mit Jodcyanlösung zu reguliren. Ein gewöhnlicher gleichmässig gedeckter Punkt, wie man einen solchen bei anderen Entfernungen der sensiblen Platte vom Raster erhält, wird durch Jodcyan nur bis zu einer gewissen Grösse reducirt, um dann gleichmässig transparenter zu werden, was nicht den Forderungen an ein autotypisches Negativ entsprechen würde, da man verschieden grosse und gleichmässig gedeckte, nicht aber gleichgrosse und verschieden gedeckte Punkte erhalten muss.

Die Berechnungen der Verhältnisse werden, so leicht sie auch durchführbar sind, doch wenig Eingang in die Praxis finden. Vortheilhaft hilft man sich hier mit der oben besprochenen, leicht auszuführenden mikroskopischen Bestimmung der Rasterdistanz (resp. der zugehörigen Verhältnisse, wie Blendenöffnung etc.), welche bereits im Septemberheft (1895) der „Photographischen Correspondenz“ von Graf Turati be-



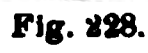


Fig. 228.

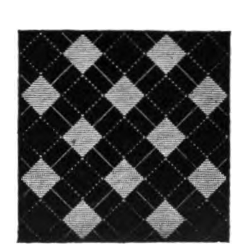


Fig. 229.

schrieben wurde, und jetzt unter dem Titel: „Focussing Screen“ auch von Max Levy in „The practical Process Worker“ (Märzheft 1896) lobend — jedoch ohne Angabe der Quelle — hervorgehoben wird.

Wie eine längere Erfahrung bei Graf Turati gezeigt hat, ergibt die Anwendung einer Kreuzblende (Fig. 228) [1]) für den Schluss einen wesentlichen Vortheil und sicheres Arbeiten.

Der Schluss erfolgt leichter und schöner, als bei Anwendung der bisher empfohlenen runden und quadratischen Blenden.

In der Kreuzblende versteht sich für α (Blendennormale, siehe Fig. 227) die doppelte Länge des wirksamen Kreuzarmes, welcher ohne Schaden länger, aber nicht kürzer genommen werden darf. Bei solchen Blenden läuft man auch weniger Gefahr, die kleinen transparenten Pünktchen in den Lichtern zu verschleiern [2]) (siehe Projectionsschema, Fig. 229).

1) J. M. Eder: „Das nasse Collodion-Verfahren.“ S. 337.

2) Hat man — durch Wechseln verschiedener Blendenarten und Anwendung der Kreuzschlussblende — bereits nach der Entwickelung eine klare, schleierfreie Raster-

Nachdem nun in dem Vorhergegangenen die theoretischen Grundlagen der Rasterwirkungen erläutert wurden, soll hier eine kurze und leicht verständliche Beschreibung einiger praktischer Fälle folgen.

1. Horizontale Wellenzüge in den Lichtern. Zur Erzielung dieses Effectes construire man sich die drei Blenden: Fig. 230 bis 232

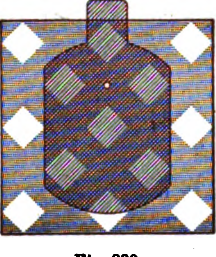


Fig. 230.

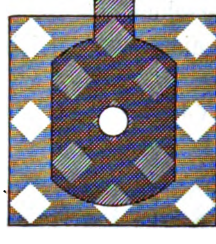


Fig. 231.

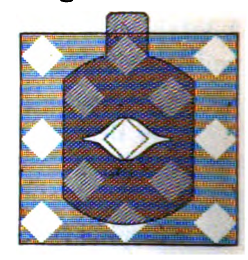


Fig. 232.

und stelle den Raster mit Hilfe der Einstellblende (Fig. 214) auf den ersten isotypischen Fall (siehe Fig. 223). Es ist dies — wie

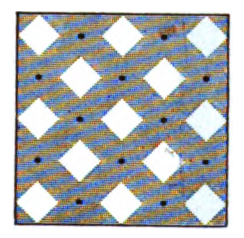


Fig. 233.

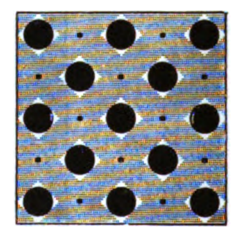


Fig. 234.



Fig. 235.

oben beschrieben wurde — mit dem Einstellmikroskop leicht auszuführen, und es hängt von der Genauigkeit der Einstellung das Gelingen des Negatives ab.

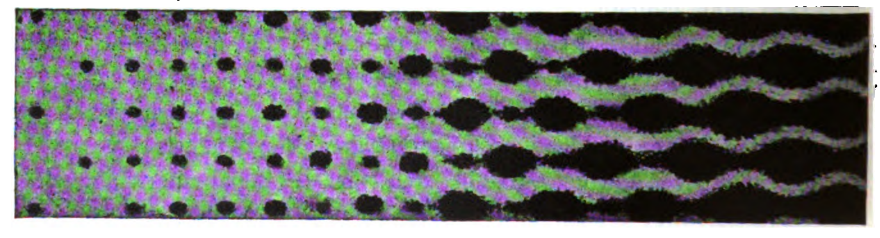


Fig. 236.

Nun exponire man mit Blende No. 1 (Fig. 230) auf einen weissen Carton vor. Die Wirkung dieser Vorbelichtung ist in Fig. 233 schematisch dargestellt.

---

formation, so fällt das „Zurückfixiren" vollständig weg (siehe Photogr. Corresp. 1895. S. 507).

Die folgenden Diagramme (Fig. 234 und 235) zeigen die Wirkungen (Projectionen) der Blenden No. 2 und 3 (Fig. 231 und 232), und zwar jede zu der vorhergehenden addirt (der grösseren Uebersichtlichkeit

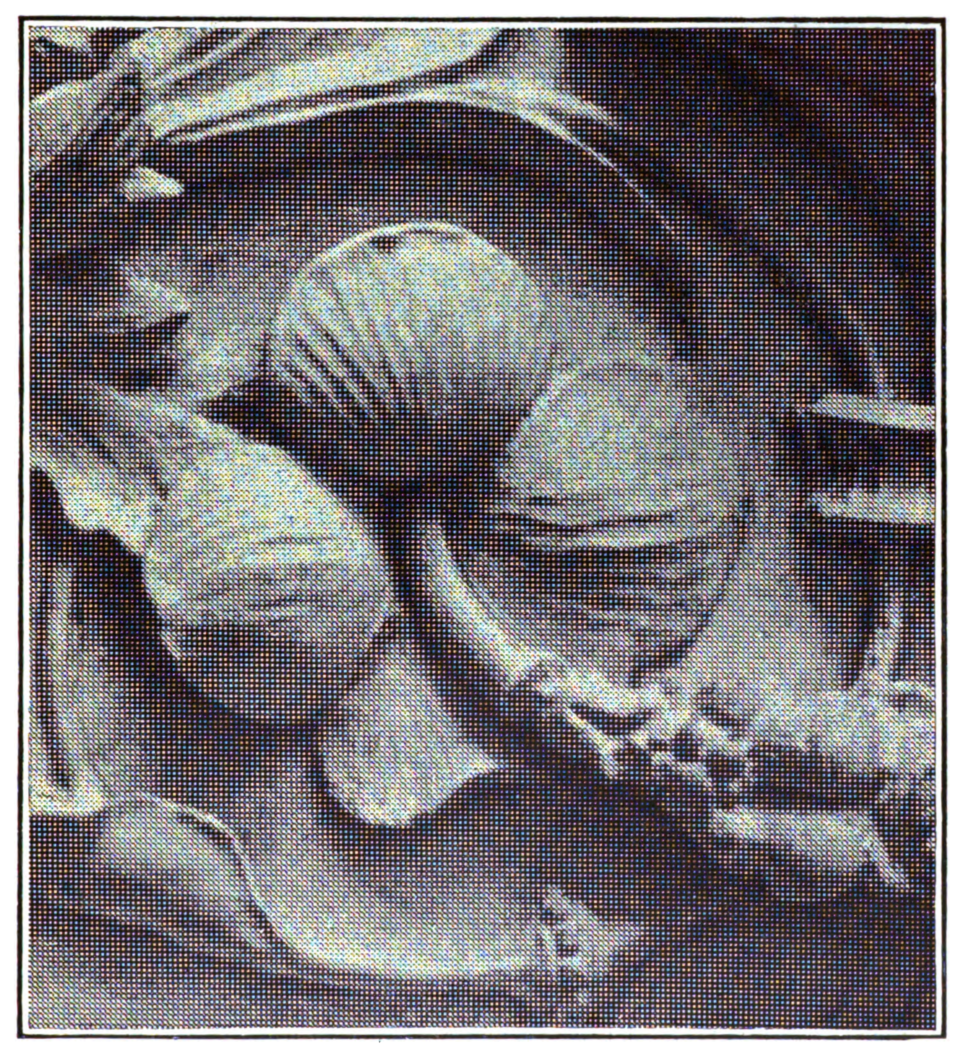


Fig. 237.

wegen sind hier die Diagramme so dargestellt, als hätte man auf gleichmässig beleuchtete Flächen exponirt).

Diese zwei letzteren Blenden werden auf das Original — No. 2 länger, für die dunkleren Töne, No. 3 ganz kurz, für die Lichter — exponirt.

Fig. 236 zeigt die Mikrophotographie eines auf diese Weise hergestellten Negatives, und zwar in der gleichen Grösse wie bei den schematischen Projectionen. Es dürfte dieselbe sehr geeignet sein, die Beschaffenheit und die Bedingungen des Negatives zu erläutern.

Die Fig. 237 ist in ähnlicher Weise hergestellt, nur wurde das Original bei der Aufnahme um 45 Grad in seiner Ebene gedreht und für die Lichter eine eckige Blende verwendet, wie man leicht bei der Betrachtung der Vergrösserung (Fig. 237) und der Mikrophotographie (Fig. 238) erkennen kann.

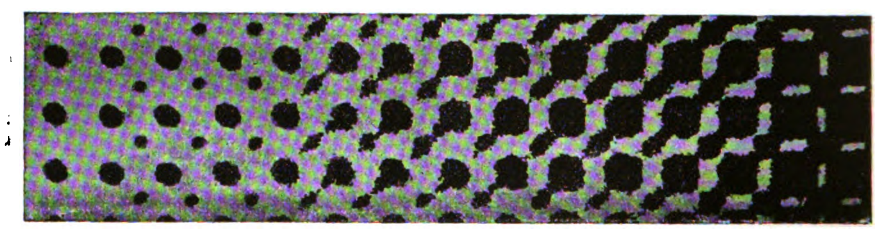


Fig. 238.

2. Ringe in den Lichtern. Dieser Effect, welcher geeignet ist. allzu starke Contraste des Originals zu vermindern, beansprucht genau dieselbe Einstellung des Rasters.

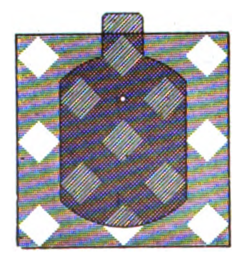


Fig. 239.

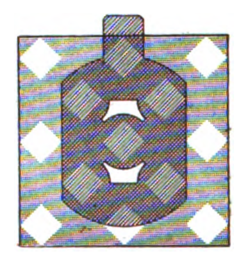


Fig. 240.

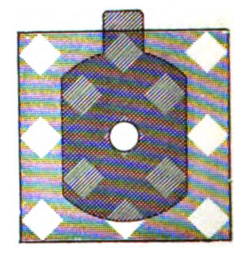


Fig. 241.

Die Blenden sind wie in Fig. 239, 240, 241 zu construiren. Mit Blende No. 1 (Fig. 239) belichtet man vor. Mit Blende No. 2 (Fig. 240) exponirt man so lange auf das Original. dass alle Details — nach Entwickelung — zu erkennen sind. Die höchsten Lichter, welche jetzt noch zu grosse runde transparente Punkte zeigen würden, verbessert man durch eine kurze Exposition mit Blende No. 3 (Fig. 241), welche in die Mitte dieser transparenten Punkte einen kleinen opaken Punkt einfügt, so dass im Negative die Lichter als transparente Ringe hervortreten.

Die Wirkungen dieser Combinationen werden aus den Diagrammen (Fig. 242, 243 und 244) und aus der Mikrophotographie (Fig. 245) leicht verständlich.

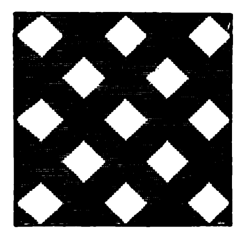


Fig. 242.

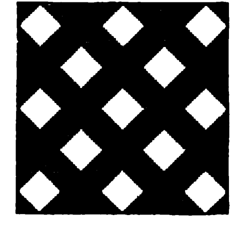


Fig. 243.

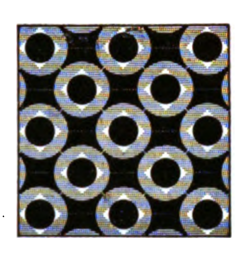


Fig. 244.

Andere Combinationen — wie beispielsweise in Fig. 246 bis 248, welche letztere mikrophotographisch dargestellt ist (Fig. 249) — lassen sich noch in grosser Anzahl durchführen.

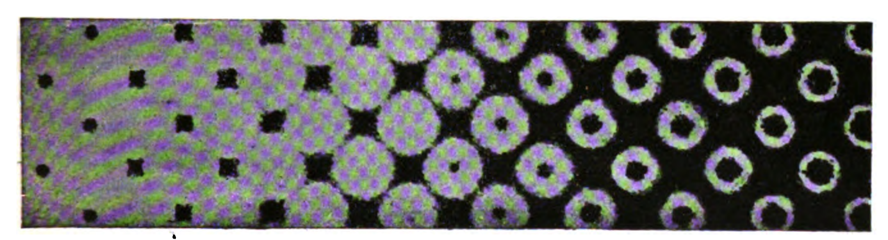


Fig. 245.

Ein geschickter Operateur wird sich bald über die Schwierigkeiten — in Bezug auf richtige Expositionen und Behandlung des Negativs — hinwegsetzen.

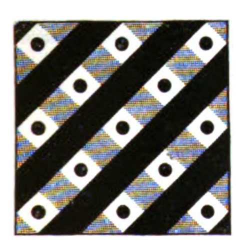


Fig. 246.



Fig. 247.

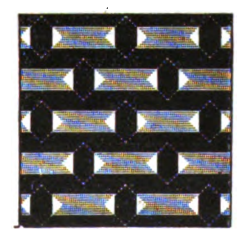


Fig. 248.

Wie überall, so ist auch hier Uebung die beste Lehrmeisterin. Wer sich einmal in das Wesen der kleinen Bildelemente vertieft hat, lernt dieselben bald beherrschen, und es gibt thatsächlich für den Halbtonphotographen keine bessere Schule, als sich eingehend mit deren Studium zu beschäftigen. Hierdurch gewinnt er zur Behandlung einfacher auto-

typischer Punkte ein schärferes Urtheil und ist dann nicht mehr auf Launen eines nur halb verstandenen Processes angewiesen.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass sich Effecte, den isotypischen ähnlich, auch auf ganz andere Art erzielen lassen.

Levy nahm ein Patent auf einen besonderen Raster[1]), welcher — statt aus gleich breiten — aus abwechselnd breiten und schmalen Linien in verschiedener Anordnung besteht. Solche Raster, und der damit erzielte Effect sind in Fig. 250 bis 252 in starker Vergrösserung zu erkennen[2]).

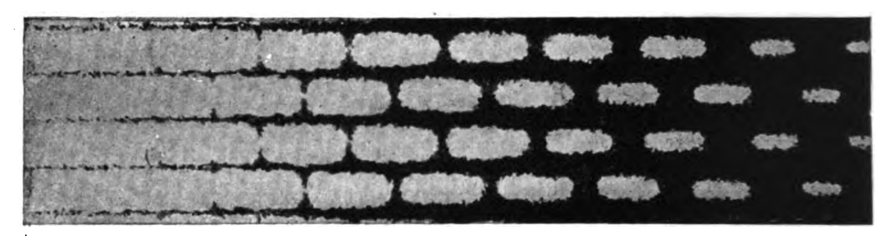


Fig. 249.

Dasselbe, und noch weit mehr, kann man, wie man sieht — mit der Methode Turati's oder Placzek's erreichen, welche, ohne besondere kostspielige Raster zu benöthigen — eine unbeschränkte Mannigfaltigkeit der Formen zulässt.

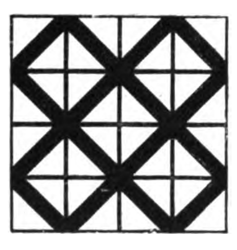


Fig. 250.

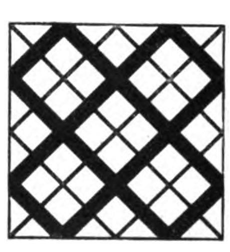


Fig. 251.

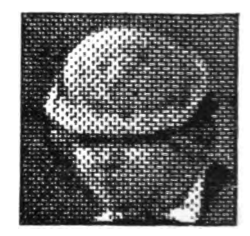


Fig. 252.

Zu einer anderen Methode isotypischer Punktbildung könnte die Anwendung zweier in besonderem Verhältniss zu einander stehender Raster dienen, welche während der Exposition entweder auszuwechseln oder auf einander zu verschieben sind (Turati).

Solche Raster stellen jedoch ausserordentliche Ansprüche an ihre Erzeuger und ihre Armaturen, weil der kleinste Fehler oder die geringste Verschiebung nach falscher Richtung den Erfolg verhindern würde.

1) Photogr. Mitth. 1894. S. 327. Atelier des Photographen. 1895. S. 19. The practical process worker 1896. 24. Eder, Jahrbuch für Photographie. 1895. S. 549.

2) Die Rasterfiguren 250 und 251 sind nach dem Jahrbuch von Eder gezeichnet: Fig. 252 ist eine directe Vergrösserung aus der betreffenden Beilage.

Das Schlussbild (Fig. 253) zeigt noch die Mikrophotographie einer auf physikalisch-chemische Weise erzeugten Formation, welche jedoch

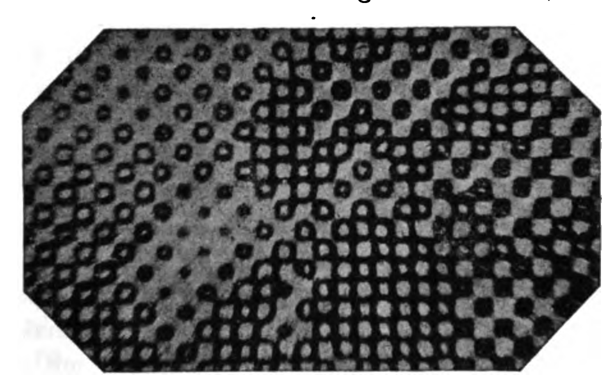


Fig. 253.

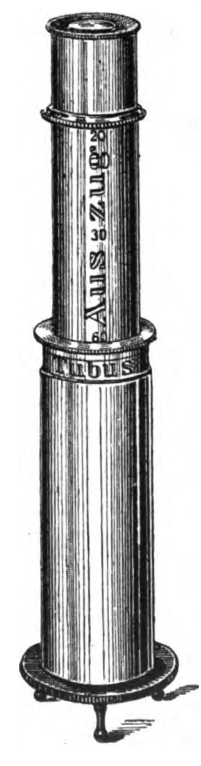
für die Praxis keinen Werth hat und nur als Curiosität hier angeführt wird.

V. Verwendung von verstellbaren Rastern mit leicht regulirbarem Abstande derselben von der lichtempfindlichen Platte.

Bei den Rasteraufnahmen ist die richtige Distanz des Rasters von der empfindlichen Platte ein Hauptfactor für das Gelingen einer correcten Autotypie, wie bereits auf Seite 311 und 551 des zweiten Bandes auseinandergesetzt wurde.

Für jede relative Blendenöffnung und Brennweite eines Objectives gibt es für jeden Raster einen günstigsten Abstand von der photographischen Platte, bei welchem das Zusammenschliessen der Lichter bis zu sehr kleinen Punkten (eventuell im Bedarfsfalle bis zur völligen continuirlichen Deckung) erfolgt, so dass die Lichter am fertigen Hochdruckcliché durch minimale erhabene Punkte, die Schatten dagegen durch breite Punkte oder zusammenfliessende, schwarz druckende Stellen repräsentirt sind. Eine Rasteraufnahme, welche in den Lichtern nicht genügend zusammenfliessende Weissen zeigt, sondern dort ein deutliches schwarzes Gitter aufweist, gibt monotone Abdrücke. Das eben erwähnte Zusammenfliessen in den Lichtern wird durch Anwendung grösserer Blenden und genügend weiten Rasterabstand erzielt; je grösser die Blende, desto geringer kann der Rasterabstand sein, während kleinere Blenden denselben Schlusseffect bei grösserem Rasterabstande geben, aber natürlich längere Expositionszeit erfordern. Alle diese Verhältnisse lassen sich durch Rechnungen feststellen (s. oben), und man bestimmt in solchen Fällen ein für alle Mal für seinen speciellen Apparat und

die gewöhnlich verwendeten Blenden den durchschnittlichen Rasterabstand. Graf Turati in Mailand machte insbesondere darauf aufmerksam, dass die Anwendung einer bestimmten durchschnittlichen Entfernung feststehender Raster nicht mehr den ganz grossen Anforderungen der Neuzeit entspreche [1]); derselbe publicirte zuerst die sehr praktische Methode, die richtige Rasterdistanz auf experimentellem Wege von Fall zu Fall, oder wenigstens für gewisse Gruppen charakteristischer Fälle, vorzunehmen. Für diese Versuche geht Graf Turati von der (auf Seite 311 theoretisch begründeten) Thatsache aus, dass die quadratische Form der Kreuzrasterlöcher im projicirten Camerabilde mit zunehmender Rasterdistanz sich allmählich in so charakteristischer Art ändert, dass man den Vorgang mit einer guten Einstell-Lupe verfolgen kann. Allerdings darf man für diese Arbeiten keine mattirte Einstellscheibe verwenden, sondern eine blanke Spiegelglasscheibe [2]) (vergl. Bd. I, Abth. II, S. 398), in deren Mitte man (entsprechend der mit der sensiblen photographischen Schicht bedeckten, also auf der dem Objectiv zugewendeten Seite) mittels eines Diamanten einige feine Striche (gekreuzt oder parallel) eingerissen hat. Die Einstell-Lupe (z. B. das von Ed. Gaillard in Berlin in den Handel gebrachte Mikroskop „Vagus“, welches Fig. 254 zeigt oder das Steinheil'sche Einstell-Mikroskop (s. Bd I, Abth. II, S. 399) wird nun auf diese Striche scharf eingestellt und dann zur weiteren Untersuchung der Rasterphänomene benutzt. Am besten ist es, wenn man diese geritzte Spiegelscheibe in derselben Cassette verwendet, welche zur Exposition der photographischen Platte benutzt wird, weil dadurch Einstellfehler (zufolge eventueller schlechter Uebereinstimmung des Einstellrahmens und der Cassette) vermieden werden.



A² ½ Gr.
Fig 254.

Zu den weiteren Versuchen sind Apparate nöthig, an welchen mittels guter Schraubenführung die genaue Regulirung des Rasterabstandes von der Platte ermöglicht wird. Am besten sind Cameras, welche den verstellbaren Raster in ihrem Rücktheile (nahe der Visirscheibe) enthalten und derartig eingerichtet sind, dass bei eingesetzter

1) Das Atelier des Photographen. Bd. III, S. 191.

2) Man kann auch eine kleine Stelle in der Mitte einer mattirten Einstellscheibe mit dicker Gummilösung oder Negativ-Kaltlack transparent machen; Spiegelscheiben gestatten aber schärfere Beobachtung.

Cassette und geöffnetem Cassettenschieber der Raster knapp vor die empfindliche Schicht (natürlich ohne diese unmittelbar zu berühren) geschoben werden kann. Solche Apparate construirt in vorzüglicher Qualität die Kunsttischlerei von Wanaus in Wien, und seit Ende 1896 befinden sich solche Cameras an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

Da es sich bei diesem Versuche um das Verhalten der hellen Lichter im Rasterverfahren handelt, so erhellt man das Objectiv stark z. B. durch Vorstellen einer hellen Lampe (nahe dem Objectiv) oder eines grell beleuchteten Spiegels etc. und beobachtet den Effect der Rasterdistanz auf die Punktform im Bilde, wobei man sich der Einstell-Lupe bedient.

In das Objectiv setzt man die grösste Blende ein, mit welcher man „den Schluss in den Lichtern“ erzielen will, z. B. die Blende $f/12$ (vergl. S. 550 und 551) oder (wenn man denselben Effect bei grösserem Rasterabstand, jedoch mit längerer Belichtungszeit erreichen will) $f/20$, ein Fall, den Graf Turati beschreibt. Nehmen wir also eine Rundblende $f/20$ und bringen wir den Kreuzraster so nahe als möglich an die Einstellebene. Wir sehen dann deutlich die quadratische Form der Rasterlöcher[1]), hell auf dunklem Grunde, im Gesichtsfeld des Mikroskopes (Fig. 255).



Fig. 255.
Rasterbild bei zu kleinem Rasterabstand für Rundblenden.

Wird nun der Raster allmählich weiter entfernt, so werden die Conturen der hellen Quadrate allmählich unscharf, rundlich und verschwommen, werden allmählich grösser (Fig. 256), bis sie sich endlich als helle Kreisflächen gegenseitig berühren und dunkle viergespitzte Punkte zwischen sich lassen; diese Stellung des Rasters (Fig. 257) entspricht der richtigen Rasterdistanz.

Hält man diese Distanz kleiner, so werden die hellen Kreisflächen sich nicht berühren (Fig. 256), es wird im Negativ der sogenannte „Schluss“ fehlen. Die Lichter erscheinen im Druck schraffirt und grau.

Hält man die Distanz dagegen grösser, so verschwinden die kleinen viergespitzten Punkte (Fig. 258), das Gesichtsfeld erscheint dann gleichmässig beleuchtet, und die Lichter erscheinen im fertigen Drucke flächenhaft und kreidig (Turati).

1) Wir bringen hier die schematisch gehaltenen Figuren zur Abbildung, welche Graf Turati in seiner oben citirten Abhandlung publicirte.

Dass für den Schluss in den Lichtern Quadratblenden oder Quadratblenden mit ausgezackten Ecken oder Kreuzblenden theoretisch und praktisch günstiger sind, wurde bereits oben mehrfach hervorgehoben. In der That wendet man auch in der Praxis gegenwärtig selten als

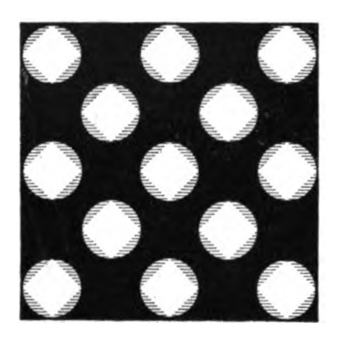


Fig. 256.
Rasterbild bei zu geringem Rasterabstand für Rundblenden.

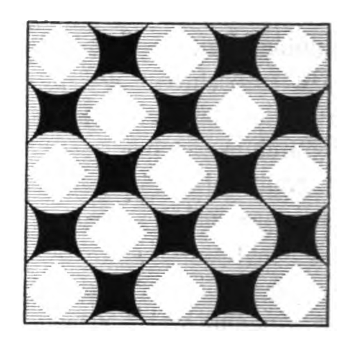


Fig. 257.
Rasterbild bei richtigem Rasterabstand für Rundblenden.

grösste Blende Rundblenden an[1]), sondern, wie Graf Turati neuerdings a. a. O. empfiehlt, Kreuzblenden von der Form Fig. 259 und 260.

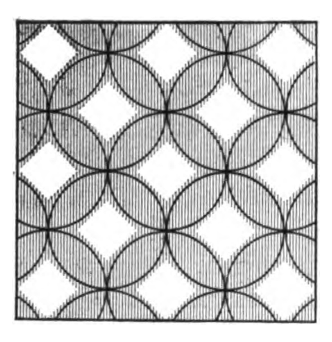


Fig. 258.
Rasterbild bei zu grossem Rasterabstand für Rundblenden.



Fig. 259.



Fig. 260.

welch letztere er für die theoretisch richtigste hält, wenngleich in der Praxis sich beide ziemlich ähnlich verhalten[2]).

---

1) Der auf Seite 551 beschriebene Fall der Anwendung grosser Rundblenden bezieht sich auf die Beschreibung des Arbeitsvorganges mit chemischen Correctionsmethoden.

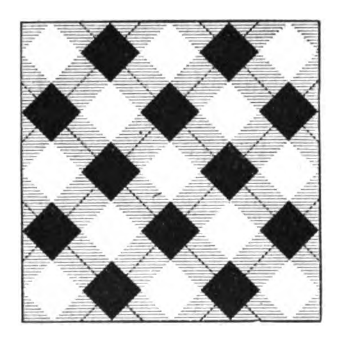
2) Penrose in London, welcher der Vertreter der amerikanischen Rasterfabrik von Levy ist, empfiehlt für Rasteraufnahmen die drei Blendenformen von Fig. 261 bis 263.

Als Vorlagen für Autotypie sind Albumincopien empfehlenswerther als Platin- oder Bromsilberabdrücke, was wohl allgemein bekannt ist; die letzteren reflectiren zu wenig Licht in den Schatten und geben deshalb dieselben ohne Details und leer wieder.

Die Kreuzblende (Fig. 259) zeigt bei richtigem Abstande ein Rasterbild wie Fig. 264 darstellt, während die abgerundete Kreuzblende (Fig. 260) bei richtiger Distanz das in Fig. 265 abgebildete Rasterbild gibt.

Correcte Kreuzblenden (oder ausgezackte Quadratblenden) geben bei richtigem Rasterabstand unmittelbar bei der Aufnahme kleine, präcise Pünktchen in den Lichtern, welche die chemische Correctur der Negative (s. S. 553) sehr erleichtern und in günstigen Fällen entbehrlich machen.

Dieser Rasterabstand wird beim Arbeiten mit der grossen Blende beibehalten und bei demselben Abstande kann man auch die Expositionen mit mittleren und kleinen Blenden machen. Da man gegenwärtig in der Regel die Rasteraufnahmen mit zwei oder sogar drei Aufnahmen durchführt[1]), so gestaltet sich das Arbeiten derartig, dass man auf



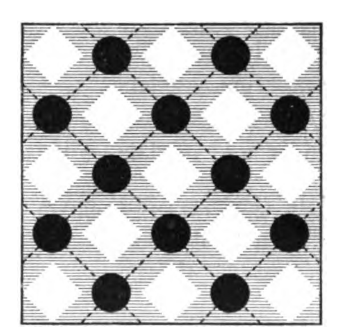


Fig. 264. Fig. 265.
Rasterbilder bei richtigem Rasterabstand für verschiedene Kreuzraster.

weissem Carton mit der kleinsten Blende (*f*/50, vergl. S. 550, oder noch kleineren Blenden[2]) exponirt, wobei feine, über die ganze Platte

---

Penrose gibt in seinem Taschenbüchlein „Ueber den Halbtonprocess" folgende praktische Regeln zur Benutzung seiner Blenden.

1. Normale gute Albuminbilder exponirt man bei Rasteraufnahmen $^3/_4$ der Zeit mit einer kleinen runden Blende, dann $^1/_4$ mit einer grossen quadratischen Blende.

2. Wendet man als grosse Blende (statt der Quadratblende) eine von der Form Fig. 262 an, so entstehen sehr weisse Lichter.

Fig. 261. Fig. 262. Fig. 263.

3. Für flache, flaue Objecte werden alle drei Blenden (Fig. 261, 262, 263) der Reihe nach benutzt.

4. Für Bilder, welche auf mattem Papier copirt sind, benutzt man nur die Blenden Fig. 262 und 263. (Eder's Jahrb. f. Phot. für 1897. S. 19.)

1) Vergl. A. Albert, Zur Blendenfrage in der Autotypie (Eder's Jahrb. f. 1897. S. 5); ferner: Henry, über Methoden der Rasteraufnahmen für autotypische Zwecke (Eder's Jahrbuch für 1897. S. 18); vergl. Seite 337.

2) Graf Turati geht mit der kleinsten Blende unter *f*/100 herab (Atelier des Photogr., Bd. 3, S. 192).

vertheilte Punkte entstehen und die Definirung der tiefsten Schattenpartien bezwecken, welche sonst ganz leer bleiben würden; die Details in den Halbschatten und mässig dunklen Schatten erzielt man durch darauffolgende Belichtung mittels mittelgrosser Blenden (z. B. *f*/20 oder noch kleinerer Blenden [1]), während der Schluss in den Lichtern mit der grössten Blende gegeben wird (bei sehr naher Rasterdistanz z. B. *f*/12 bis *f*/15, wie auf S. 550 auseinander gesetzt wurde; bei grösserer Rasterdistanz kann, unter Erzielung desselben Endresultates, die grösste Blende einen relativ geringeren Blendendurchmesser haben, z. B. *f*/20, aber dann müssten auch die mittelgrosse und kleinste Blende in analogem Verhältnisse kleiner sein, wie dies bereits im Vorhergehenden erwähnt wurde).

Auf diese Weise hat sich das Aufnahme-Verfahren für Autotypie-Negative herausgebildet, welches in weiterer Verfolgung der Theorie der Autotypie entstand; es ist als Endergebniss der wissenschaftlichen Analyse der optischen Erscheinungen bei Rasteraufnahmen vollkommen begründet und erleichtert wesentlich das praktische Arbeiten.

---

1) Graf Turati empfiehlt für die Halbschatten eine Blende, die auf *f*/40 und noch weniger herabgesetzt ist.

Autoren-Register.

Sach-Register.